



Sara Raquel Parada Teixeira

Licenciada em Ciências de Engenharia Física

Caracterização de filmes poliméricos para conversão de energia solar em energia eléctrica

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientadora: Professora Doutora Maria de Fátima Raposo, FCT-UNL

Co-Orientadora: Professora Doutora Susana Sério, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Catarino

Arguente(s): Professora Doutora Joana Vaz Pinto

Vogal: Professora Doutora Maria de Fátima Raposo



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2015



Sara Raquel Parada Teixeira

Licenciada em Ciências de Engenharia Física

Caracterização de filmes poliméricos para conversão de energia solar em energia eléctrica

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientadora: Professora Doutora Maria de Fátima Raposo, FCT-UNL

Co-Orientadora: Professora Doutora Susana Sério, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Catarino

Arguente(s): Professora Doutora Joana Vaz Pinto

Vogal: Professora Doutora Maria de Fátima Raposo



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2015

Caracterização de filmes poliméricos para conversão de energia solar em energia eléctrica

Copyright©2015 - Todos os direitos reservados. Sara Raquel Parada Teixeira. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Afonso e Leonardo, as minhas mais perfeitas e admiráveis obras.

Agradecimentos

À mulher mais importante da minha vida, a minha MÃE, por tudo o que fez, e continua a fazer, por mim.

À Professora Doutora Fátima Raposo, minha orientadora, pela paciência, compreensão e ensinamento científico.

À Professora Doutora Susana Sérgio pela disponibilidade e pelas agradáveis conversas no laboratório.

Ao Professor Doutor João Lourenço, à Doutora Quirina Ferreira e ao Doutor Paulo Gomes pelos resultados obtidos no *Institute For Storage Ring Facilities*, na Dinamarca.

A todos os meus familiares que tanto me ajudaram e apoiaram. Um agradecimento muito, muito especial à minha mana Carla (Didox-Didux), ao maridão Alexandre, à minha irmã Sandra (Dona Chica), à minha tia Adelina (Snaipe) e, claro, aos meus dois gordos Afonso e Leonardo pelas noites sossegadas enquanto a mãe se dedicava a este projecto.

Resumo

Os polímeros são materiais de grande interesse científico e tecnológico já que podem ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos para aplicação em electrónica e fotónica. Tendo em conta a sua aplicação em dispositivos de conversão de energia solar em energia eléctrica, o estudo das propriedades eléctricas e ópticas de filmes destes materiais, quando irradiados por radiação ultravioleta e visível, é fundamental. Neste trabalho caracterizaram-se as propriedades eléctricas e ópticas de filmes finos obtidos pelas técnicas de derramamento e de camada-por-camada (Layer-by-Layer (LbL)) obtidos a partir do poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT) que após aquecimento é convertido em poli(p-fenileno vinileno) (PPV). Assim, e através da técnica de derramamento, foram preparados filmes sobre suportes sólidos com eléctrodos interdigitais de forma a proceder à medição da condutividade em modo de corrente alternada (AC), isto é, à medição da resistência e da capacidade em função da frequência. Verificou-se, portanto, que a presença de luz leva à formação de portadores de carga, ou seja, na presença de luminosidade os filmes apresentam uma menor capacitância e resistência, para além de degradar o material. Esta degradação foi verificada, também, a partir da espectrofotometria de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e de infravermelho (IV). Medições de condutividade de volume, isto é, colocando os filmes entre eléctrodos paralelos de funções de trabalho diferentes, permitiram traçar as curvas características e verificar que os dispositivos obtidos se comportam como díodos. Recorreu-se, também, a técnicas de espectrofotometria de ultravioleta do vácuo (VUV) e UV-Vis para caracterizar filmes LbL obtidos a partir do PTHT e de um polieletrólito comum o poli(estireno sulfonado) (PSS) antes e após aquecimento. Os espectros obtidos, após análise dos picos, mostram que a técnica de VUV é a técnica indicada para analisar a conversão do PTHT em PPV. Este trabalho permitiu concluir que as propriedades eléctricas e ópticas destes filmes, estão dependentes da presença de luminosidade, de oxigénio e da humidade relativa pelo que dispositivos obtidos a partir deste polímero devem ser, sempre, encapsulados.

Palavras-chave: Conversão de energia, Camada-por-camada, PPV, PTHT, VUV

Abstract

Polymers are of great scientific and technological importance since they can be used to develop devices for use in electronic and photonic applications. Taking into account their use in converting solar energy into electrical energy devices, the study of electrical and optical properties of polymeric films when irradiated by ultraviolet and visible radiation, is essential. In this work, it was studied the electrical and optical properties of thin films obtained by casting and Layer-by-Layer (LbL) techniques using poly (tetrahydrothiophene xylidene chloride) (PTHT) which after heating is converted into poly (p-phenylene vinylene) (PPV). Thus, cast films were prepared onto solid supports with interdigital electrodes and the measurement of AC impedance, i.e. the measurement of resistance and capacity versus frequency, was carried out. It was found that the presence of light leads to the formation of charge carriers. Moreover, in the presence of light, PPV films have a lower capacitance and resistance as well as are degraded. This degradation was observed also from ultraviolet-visible (UV-Vis) and infrared spectrophotometry's. Bulk conductivity measurements, i.e. with the PPV film placed between parallel electrodes of different work functions, allowed to obtain the characteristics curves and verify that this device behave as diode. In addition, vacuum ultraviolet (VUV) and UV-Vis spectrophotometry were used to characterize LbL films obtained from PTHT and a common polyelectrolyte poly (styrene sulfonate) (PSS) before and after heating. The obtained spectra were analyzed and the peaks were assigned to the respective electronic transitions. The obtained results show that the VUV technique is indicated to analyze the conversion of PTHT on PPV. This study revealed also that the electrical and optical properties of these films are dependent on the presence of light, oxygen and humidity so devices obtained from this polymer must be encapsulated to be used.

Keywords: Energy conversion, Layer-by-Layer, PPV, PTHT, VUV

Índice de Matérias

1. Introdução.....	1
2. Conceitos Teóricos.....	3
2.1 Polímeros	3
2.2 Electroluminescência.....	5
2.3 Poli(p-fenileno vinileno) (PPV)	6
2.4 Estrutura de um díodo emissor de luz orgânico (OLED)	8
2.5 Princípio de um funcionamento de um OLED.....	12
2.6 Métodos de preparação de dispositivos.....	14
2.6.1 Deposição por pulverização catódica	14
2.6.2 Deposição de filmes pela técnica camada-por-camada	15
2.7 Espectroscopia de impedância	17
2.7.1 Análise de um circuito em série sujeito a corrente alternada	17
2.7.2 Espectro de impedância de um circuito em paralelo	20
3. Procedimentos Experimentais.....	23
3.1 Materiais utilizados	23
3.1.1 Poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT).....	23
3.1.2 Poli(estireno sulfonado) (PSS).....	24
3.2 Produção de filmes finos pela técnica de derramamento	24
3.2.1 Filmes finos sobre eléctrodos interdigitais	25
3.2.2 Filmes finos sobre ITO	25
3.3 Produção de filmes finos pela técnica de camada-por-camada	29
3.4 Caracterização eléctrica.....	30
3.4.1 Medidas em modo AC.....	30
3.4.2 Medidas em modo DC	32
3.5 Caracterização por Espectrofotometria.....	33
3.5.1 Espectrofotometria de absorção UV-Vis.....	33
3.5.2 Espectrofotometria de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)...	36

4. Caracterização de filmes de PPV	40
4.1 Medidas de Impedância Complexa	40
4.2 Medidas da capacitância e resistência em diferentes tipos de luminosidade.....	42
4.3 Estabilidade de dados	43
4.4 Curvas Características I-V.....	46
4.5 Espectrofotometria de Infravermelho	48
4.6 Estudo do efeito da luz nas propriedades do PPV	50
5. Caracterização do espectro de UV de amostras de (PTHT/PSS) e (PPV/PSS)	54
6. Conclusões.....	58
6.1 Conclusão.....	58
6.2 Perspectivas futuras	59
7. Referências	60

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Representação esquemática do mero e da macromolécula do polímero polietileno.	3
Figura 2.2 - Representação da cadeia do polímero conjugado poliacetileno.	4
Figura 2.3 - Estrutura química do a) PPV e do b) PTHT.	7
Figura 2.4 - Representação do sistema de bandas ideal para o PPV em que $E_{\text{gap}} = 2,5 \text{ eV}$	8
Figura 2.5 - Estrutura de diferentes OLEDs: a) Monocamada, b) Bicamada, c) Tricamada e d) Multicamada. Função das camadas: (I) Emissiva (EL), (II) Transportadora de lacunas (HTL), (III) Transportadora de electrões (ETL), (IV) Injectora de lacunas e (V) Injectora de electrões.	10
Figura 2.6 - Curva característica I-V de um dispositivo orgânico no escuro e sob iluminação, onde é indicada a corrente de curto-circuito (I_{CC}) e a tensão de circuito aberto (V_{CA}). Sob iluminação, a curva é baixada pela corrente de curto-circuito. Adaptado.	11
Figura 2.7 - a) Diagrama de energias de um material semiconductor. De forma análoga, os polímeros conjugados apresentam uma lacuna ("gap" ou hiato) de energia E_{gap} que separa a banda de valência (originada de orbitais π) da banda de condução (originada de orbitais π^*). Os limites dessas bandas correspondem, respectivamente, ao HOMO e ao LUMO. b) Esquema de bandas de uma estrutura ITO/PPV/Al. Os excitões têm energia igual a $h\nu = E_g$, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da luz emitida e μ é o nível de Fermi do metal.	13
Figura 2.8 - Esquema da pulverização catódica.	14
Figura 2.9 - Representação esquemática da técnica de preparação de filmes LbL.	16
Figura 2.10 - Circuito RLC em série.	18
Figura 2.11 - Representação de uma resistência e um condensador em paralelo, alimentados por uma fonte AC e tensão do tipo $v = V \cos \omega t$	21
Figura 2.12 - Espectro de impedância para uma resistência e um condensador em paralelo. Adaptado.	22
Figura 3.1 - Estrutura molecular do poli(estireno sulfonado) (PSS).	24
Figura 3.2 - Representação esquemática dos eléctrodos interdigitais (à esquerda) e imagem microscópica de dois "dedos" e respectiva distância entre eles (à direita).	25

Figura 3.3 - Esquema representativo das várias etapas de preparação de um filme fino de volume. a) Substrato, b) Substrato + ITO (ânodo), c) Remoção de uma parcela de ITO, d) Derramamento do PTHT, e) Deposição, por pulverização catódica, do Alumínio (cátodo), f) Esquema da ligação eléctrica para determinação das curvas características I-V.	26
Figura 3.4 – a) Fotografia do sistema de vácuo utilizado para deposição de Al por pulverização catódica com indicação dos seus componentes; b) Fotografia do filme de PPV resultante após deposição do eléctrodo metálico.	28
Figura 3.5 - Representação esquemática da parte frontal do aparelho Hameg HM8118.	30
Figura 3.6 – Exemplificação das posições das pontas de prova durante a calibração em a) curto-circuito e b) circuito aberto ³⁸	31
Figura 3.7 - Representação esquemática das ligações efectuadas para a realização de medidas eléctricas em modo AC.	31
Figura 3.8 - Representação esquemática das ligações efectuadas para a realização de medidas eléctricas em modo DC (à esquerda) e esquema da ligação eléctrica para determinação das curvas características I-V (à direita).	32
Figura 3.9 - Esquema do acelerador sincrotrão ASTRID ⁴³ . Adaptado.	35
Figura 3.10 - Diagrama esquemático da linha de feixe UV ⁴³ . Adaptado.	36
Figura 3.11 - Transmitância de diferentes materiais na região do Infravermelho.	37
Figura 4.1 - Representação das componentes, real e imaginária do espectro de impedância em função da frequência quando aplicado, um sinal de amplitude de 1V e medidas à luz ambiente.	40
Figura 4.2 - a) Representação das impedâncias real e imaginária calculadas a partir dos resultados da Figura 4.1 b) e b) Gráfico Z' e Z'' em função da frequência da amostra Au/MH-PPV/Au. Medidas realizadas com $V_{ac} = 50$ mV, $V_{bias} = 0$ V, no escuro e em vácuo ²	41
Figura 4.3 - Representação da a) capacitância e da b) resistência em função da frequência para filmes de PPV em três ambientes de luminosidade distintos: à luz ambiente, no escuro e com foco de luz.	42

Figura 4.4 - Representação da capacitância em função da frequência de uma amostra quando aplicado, um sinal de amplitude de 1V e medidas com duas semanas de diferença a) à luz ambiente e b) no escuro.....	44
Figura 4.5 - Representação da resistência em função da frequência de uma amostra quando aplicado, um sinal de amplitude de 1V e medidas com duas semanas de diferença a) à luz ambiente e b) no escuro.....	45
Figura 4.6 – a) Curvas características de diferentes amostras de PPV, depositado em eléctrodos de ITO e Al, recolhidas à luz ambiente e b) Resultados anteriores com mudança de escala e passagem da corrente negativa a positiva de forma a verificar a simetria, isto é, verificar se dispositivo apresenta comportamento de díodo.....	46
Figura 4.7 – Curvas características de uma amostra de PPV depositado em eléctrodos de ITO e Al, recolhidas à luz ambiente e medidas com 5 dias de diferença.....	47
Figura 4.8 – Curvas características I-V em três condições de luminosidade distintas: em luz ambiente, com foco de luz e no escuro.	48
Figura 4.9 – Espectro de Infravermelho de PPV depositado sobre CaF_2	49
Figura 4.10 – a) Espectro de absorção antes da iluminação e b) Absorvância a 437 nm em função do tempo de iluminação. A curva a cheio representa o ajuste teórico com uma função exponencial dos resultados experimentais.....	51
Figura 5.1- Espectro de VUV e de UV-Vis de filmes obtidos por LbL de $(\text{PTHT/PSS})_{10}$ e de $(\text{PPV/PSS})_{10}$	54
Figura 5.2 - Funções Gaussianas aplicadas ao a) $(\text{PTHT/PSS})_{10}$, b) $(\text{PPV/PSS})_{10}$	55
Figura 5.3 - Espectro de absorvância para filmes PSS sobre substratos de CaF_2 com concentração 3mM e espessura da cubeta de 0,1 mm.	57

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Diferentes fenómenos de luminescência e respectivas causas de emissão.....	5
Tabela 3.1 - Características do PTH ³⁴	23
Tabela 3.2 - Características do PSS ³⁵	24
Tabela 3.3 - Condições de deposição do cátodo nos filmes.....	28
Tabela 3.4 - Características principais da linha de feixe UV1 do acelerador ASTRID ⁴³	34
Tabela 4.1 - Determinação dos picos do espectro e respectivas atribuições.	50
Tabela 5.1 - Identificação dos picos da Figura 5.3 a) e b) e respectivas atribuições.	56

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

Abs	Absorvância
AC	<i>Alternating Current</i>
ASTRID	<i>Aarhus STorage Ring Denmark</i>
CaF ₂	Fluoreto de Cálcio
CEFITEC	Centro de Física e Investigação Tecnológica
DC	<i>Direct Current</i>
DQ	Departamento de Química
EL	<i>Emissive Layer</i>
EPI	Equipamento de Protecção Individual
ETL	<i>Electron Transport Layer</i>
FCT/UNL	Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogénio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HTL	<i>Hole Transport Layer</i>
I _{cc}	Corrente de curto-circuito
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
IV	Infravermelho
I-V	Corrente-Tensão
LbL	<i>Layer-by-Layer</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MH-PPV	poli[(2-metóxi-5-hexilóxi)-p-fenilenovinileno]
OLED	<i>Organic Light Emitting Diod</i>

PLED	<i>Polymer Organic Light Emitting Diod</i>
PPV	poli(p-fenileno vinileno)
PPV/PSS	Filme automontado de PPV e PSS
PSS	poli-estireno sulfonado
PTHT	poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno)
PTHT/PSS	Filme automontado de PTHT e PSS
RS	Radiação Sincrotrão
SMOLED	<i>Small Organic Light Emitting Diode</i>
SO ₂	Dióxido de Enxofre
UV	Ultravioleta
UV1	Linha do feixe do acelerador ASTRID
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VCA	Tensão de circuito aberto
Vis	Visível
VUV	<i>Vacuum UltraViolet</i>

1. Introdução

Apesar de a tecnologia dos dispositivos emissores de luz orgânicos (OLED) ter sido idealizada à cerca de 30 anos, cada vez mais o seu uso se torna recorrente em aplicações tecnológicas graças ao seu baixo custo e à luminescência típica dos seus constituintes. Os OLED podem ser divididos em duas categorias distintas, os *Small Organic Light Emitting Diode* (SMOLED), no caso de os dispositivos serem formados a partir de moléculas orgânicas de pequenas dimensões e os *Polymer Organic Light Emitting Diode* (PLED)¹, se forem utilizados polímeros, e que será o caso de estudo ao longo deste trabalho. No entanto, os materiais poliméricos utilizados nos sectores tradicionais da indústria, os chamados polímeros de engenharia, são electricamente isolantes, como o polietileno, o poliestireno, o polipropileno, entre outros. Mas com a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno dopado com iodo, na década de 70, os polímeros conjugados despertaram grande interesse. Ainda assim, foram necessários alguns anos para que existissem avanços na preparação de filmes finos bem como no desenvolvimento de novos polímeros conjugados. Em 1990, R. Friend desenvolveu o primeiro diodo emissor de luz usando o poli(p-fenileno vinileno) (PPV) como camada emissiva.

Embora, desde essa data, diferentes dispositivos tenham vindo a ser apresentados, as dificuldades na utilização destes dispositivos prende-se com o facto de quando sujeitos a campos eléctricos em presença de oxigénio (O_2) e da luz, as suas propriedades degradam-se com rapidez. Embora a degradação tenha vindo a ser estudada², sendo que vários autores verificaram que o oxigénio actua na quebra da cadeia polimérica ou na interrupção da sua conjugação através da substituição dos grupos $C=C$ por grupos $C=O$ ^{3,4}. Desta forma, avaliar as propriedades dos polímeros conjugados com o tempo de exposição à luz em atmosfera normal, isto é, em presença de oxigénio e de humidade, é uma questão que precisa ser melhor analisada. Será conveniente, portanto, estudar o comportamento destes materiais em presença de campo eléctrico, luz e oxigénio de forma a entender-se um pouco mais sobre as suas propriedades.

Assim, neste trabalho utilizou-se o poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT), o precursor do PPV, para se preparar filmes finos obtidos por derramamento de forma a estudar as propriedades do PPV quando os filmes são sujeitos a campos eléctricos. Utilizou-se esta estratégia uma vez que este último é insolúvel e intratável² sob a forma de filme fino.

As propriedades ópticas foram caracterizadas em filmes de PPV e em filmes obtidos pela técnica de camada-por-camada de PTHT/poli(estireno sulfonado) (PSS) e PPV/PSS fazendo uso da espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Ultravioleta do Vácuo (VUV). Quanto ao estudo das características eléctricas, foram realizadas medidas de impedância em filmes preparados sobre suportes sólidos com eléctrodos interdigitais e traçadas curvas características de corrente-tensão (I-V) em filmes depositados entre eléctrodos paralelos com funções de trabalho diferentes.

Este trabalho é composto por mais cinco capítulos. No capítulo 2 realiza-se uma revisão bibliográfica que incide em temas como polímeros luminescentes, estrutura e princípio de funcionamento de OLEDs, métodos de preparação de dispositivos, bem como espectroscopia de impedância. O capítulo 3 descreve os materiais usados e as técnicas de caracterização. No capítulo 4 são apresentados os efeitos derivados da iluminação nas propriedades eléctricas e ópticas do PPV. Por sua vez, o capítulo 5 apresenta a caracterização por espectrofotometria de ultravioleta de vácuo de filmes LbL de PTHt e PPV. Por último, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões relativas ao desenvolvimento deste trabalho, assim como algumas ideias a desenvolver futuramente.

2. Conceitos Teóricos

Neste capítulo será feita uma introdução a polímeros luminescentes e a dispositivos orgânicos emissores de luz, bem como a alguns métodos de preparação e caracterização destes dispositivos.

2.1 Polímeros

Recorrendo à etimologia, a palavra “polímero” resulta da fusão de duas palavras gregas: *poly* (de significado “muitos”) e *mero* (de significado “partes”) o que conduz à pressuposição que diversas unidades formam um todo. Neste contexto, um polímero pode ser definido, numa visão generalista, como uma molécula de elevado peso molecular – macromolécula - composta por unidades de repetição, designadas por meros, ligados, entre si, por ligações covalentes⁵, tal como ilustra a Figura 2.1.

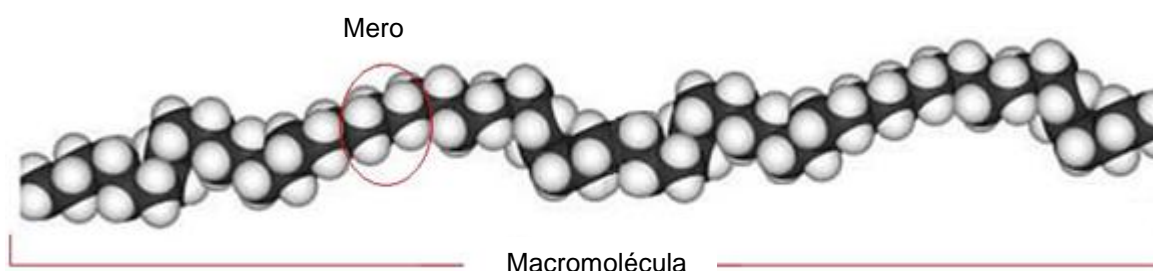


Figura 2.1 - Representação esquemática do mero e da macromolécula do polímero polietileno.

Os polímeros podem encontrar-se na Natureza, como é caso da borracha, da celulose, das proteínas ou até mesmo do ADN ou podem ser sintetizados em laboratório. Uma das principais, e mais importantes, características dos polímeros, sob o ponto de vista tecnológico, remete às suas propriedades físicas, nomeadamente as eléctricas. Desde o início da sua utilização que polímeros naturais e polímeros sintetizados têm assumido um importante papel como isolantes eléctricos. No entanto, em pleno rescaldo da 2ª Guerra Mundial, as atenções de diversos grupos de investigação concentraram-se na possibilidade de associar propriedades ópticas, eléctricas e magnéticas, típicas dos metais e dos semicondutores inorgânicos, às propriedades mecânicas dos polímeros, através da incorporação de cargas condutoras nestes materiais, originando, assim, uma nova classe de

polímeros: polímeros extrinsecamente condutores. Após inúmeras tentativas sem sucesso, só na segunda metade da década de 70 são obtidos, e de forma accidental, polímeros condutores. Esta importante descoberta é atribuída a um colaborador de Shirakawa⁶, que ao sintetizar o polímero poliacetileno (de cor preta) obteve um material de brilho metálico – surgiam, deste modo os polímeros intrinsecamente condutores.

A estes polímeros capazes de conduzir impulsos eléctricos dá-se, também, o nome de polímeros conjugados uma vez que as suas cadeias apresentam uma sequência de ligações simples (σ) e duplas (σ e π) alternadas, o que resulta em electrões desemparelhados e deslocalizados ao longo de toda a sua estrutura polimérica. A Figura 2.2 ilustra uma representação esquemática do poliacetileno, um polímero conjugado de estrutura mais simples, onde se observa uma cadeia principal de átomos de carbono ligados lateralmente por átomos de hidrogénio. A descoberta das suas propriedades eléctricas garantiu aos pesquisadores Heeger, McDiarmid e Shirakawa o prémio Nobel de Química no ano 2000.

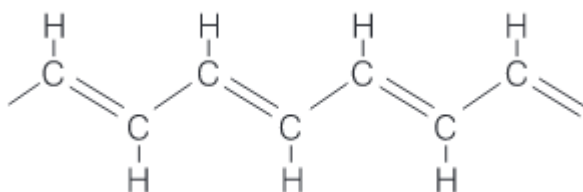


Figura 2.2 - Representação da cadeia do polímero conjugado poliacetileno.

Tomando como exemplo a ligação ($\text{C}=\text{C}$) do poliacetileno e como se trata de uma ligação dupla, verifica-se que estão presentes dois tipos de ligação: uma quimicamente forte, denominada σ e outra mais fraca designada por π . Quando um polímero conjugado apresenta uma cadeia bastante longa, as orbitais π (ligante) e π^* (anti-ligante) dão origem a bandas de energia, sendo que a primeira delas possui todos os estados eletrónicos ocupados e a segunda, todos os estados eletrónicos desocupados. Na linguagem da física do estado sólido, estas bandas são designadas, respectivamente, por banda de valência e por banda de condução e serão abordadas mais à frente neste documento.

Assim, em polímeros conjugados, os electrões π são principalmente deslocalizados ao longo da cadeia polimérica, ao contrário dos electrões σ . No entanto, esta não é condição suficiente para que o polímero seja condutor eléctrico. Para que tal aconteça, terá de existir uma “perturbação” que irá ocorrer ao nível dos electrões π , devido às suas fracas ligações, quer pela inclusão de electrões – redução – quer pela sua remoção – oxidação. A este processo dá-se o nome de dopagem, em analogia aos semicondutores inorgânicos e a sua aplicação altera as propriedades finais dos

polímeros. Deste modo, é possível modelar a condutividade do material ao realizar-se um controlo relativo à quantidade e ao tipo de agente de carga utilizado⁷. A oxidação/redução da cadeia polimérica é executada por agentes de transferência de carga (aceitadores/doadores de electrões), convertendo o polímero de isolante em condutor ou semicondutor.

São polímeros com estas características que podem ser utilizados em dispositivos onde se pretenda observar o fenómeno de electroluminescência. Os polímeros electroluminescentes são classificados como materiais semicondutores orgânicos e apresentam um enorme potencial de aplicação ao combinarem características como a flexibilidade e a facilidade de processamento típico de polímeros, com propriedades ópticas e electrónicas de metais e semicondutores. Torna-se, assim, possível a concretização de aplicações que seriam impossíveis com outros materiais, para além de conduzir à redução de custos de produtos já existentes. Exemplo disso são os revestimentos anticorrosivos ou antiestáticos, baterias ultraleves e dispositivos optoelectrónicos flexíveis como os lasers, os fotodetectores de grande área e as janelas de transparência controlada.

2.2 Electroluminescência

A qualquer material capaz de emitir luz é dado o nome de luminescente, uma vez que ocorre uma recombinação radiactiva entre os seus níveis de energia, ou seja, os electrões passam de um estado de maior energia para um estado de energia inferior. Desta forma, de acordo com a energia utilizada na excitação electrónica, o fenómeno de luminescência ganha diferentes designações conforme se pode observar no quadro seguinte.

Tabela 2.1 - Diferentes fenómenos de luminescência e respectivas causas de emissão.

Fenómeno	Causa de emissão
Fotoluminescência	Excitação com radiação electromagnética (em geral ultravioleta ou visível)
Electroluminescência	Aplicação de campo eléctrico no material
Catodoluminescência	Bombardeamento de electrões a alta velocidade
Quimiluminescência	Reacções químicas
Sonoluminescência	Ultra-sons
Triboluminescência	Atrito

Um marco importante do estudo da electroluminescência ocorreu no ano de 1987 com a publicação do artigo de Tang e VanSlyke⁸ onde referiam a construção do primeiro dispositivo electroluminescente à base de materiais orgânicos capaz de operar a tensões abaixo dos 10V. Na sua construção foram inseridas moléculas conjugadas em duas camadas: uma correspondente à molécula aromática (derivado de diamina), transportadora de lacunas e bloqueadora de electrões e outra correspondente a uma molécula fluorescente e pertencente aos complexos metálicos, o tris-(8-hidroxiquinoline) alumínio (Alq_3), transportador de electrões e, portanto, responsável pela emissão electroluminescente. Três anos mais tarde, J.H. Burroughes *et al.*⁷ anunciavam a produção do primeiro díodo emissor de luz de polímero (PLED- *Polymer Organic Light Emitting Diod*) utilizando o polímero conjugado poli(p-fenileno vinileno) como camada emissiva que operou a uma tensão próxima de 20V. A partir de então, a electrónica orgânica ganha espaço no mercado e grandes potências empresariais passam a investir neste campo, ao integrarem estes elementos nos seus bens de consumo, incrementando a sua eficiência e o seu tempo de vida.

A electroluminescência pode ocorrer em materiais semicondutores inorgânicos, em cristais e em polímeros orgânicos. No entanto, existem aspectos em que a participação de polímeros em dispositivos electroluminescentes difere comparativamente com a participação de semicondutores inorgânicos. Por exemplo, enquanto nos semicondutores inorgânicos o transporte ocorre só na própria banda de condução, o que resulta numa mobilidade de cargas mais elevada, nos polímeros o transporte de carga dá-se também por “saltos”. Esta tipicidade do transporte de cargas nos polímeros ocorre pelo facto de as forças intercadeias serem de Van der Waals e, portanto, mais fracas que as que estão presentes nos semicondutores inorgânicos e ainda mais fracas quando comparadas com as ligações covalentes. Para além deste facto, os polímeros conjugados formam, geralmente, sólidos amorfos com baixo grau de cristalinidade, o que transtorna a recombinação de cargas⁹.

2.3 Poli(p-fenileno vinileno) (PPV)

Como já fora referido anteriormente, os polímeros eletroluminescentes pertencem a uma classe de materiais denominada semicondutores orgânicos com grande potencial de aplicação. O primeiro polímero utilizado na produção de dispositivos electroluminescentes foi o poli (p-fenileno-vinileno) (PPV), cuja estrutura química se encontra representada na Figura 2.3 a) e que exhibe emissão na cor amarelo-esverdeado⁷.

Tal como os demais polímeros electroluminescentes, a baixa solubilidade em solventes orgânicos (devido à estrutura química) torna-se um problema a enfrentar na preparação de filmes poliméricos finos e de espessura regular. Esta situação pode ser resolvida da seguinte forma:

- acrescentar à cadeia do (PPV) grupos laterais que tornem o polímero derivado do PPV solúvel;
- ou
- produzir um precursor que seja solúvel e possa ser processado por técnicas como derramamento ou *spin-coating* e que, posteriormente, seja convertido num material luminescente. Na Figura 2.3 b) encontra-se representada a estrutura química de um precursor do PPV, o PTHT.

Em 1987, Bradley¹⁰ propôs a “rota do precursor solúvel”, através da qual o PPV é sintetizado quimicamente e o poli(cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno) – (PTHT) – o seu precursor. Após o processamento do PTHT em filme, segue-se uma eliminação térmica, por aumento de temperatura, que resulta numa eliminação do grupo lateral tetrahidrotiofeno do PTHT.

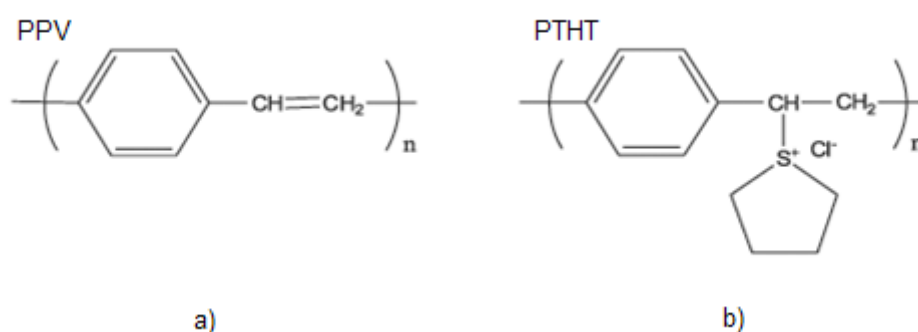


Figura 2.3 - Estrutura química do a) PPV e do b) PTHT.

A Figura 2.4 representa o sistema de bandas idealizado para uma cadeia infinita do PPV.

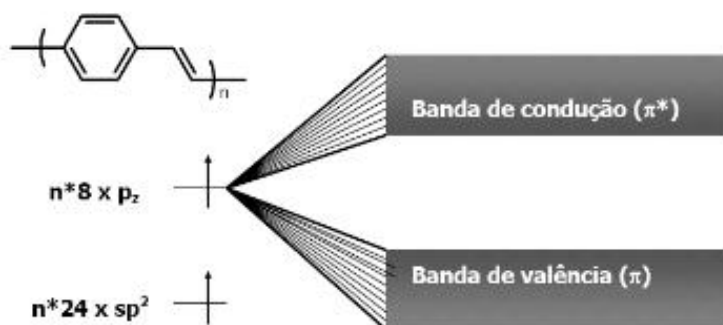


Figura 2.4 - Representação do sistema de bandas ideal para o PPV em que $E_{\text{gap}} = 2,5 \text{ eV}$.

2.4 Estrutura de um díodo emissor de luz orgânico (OLED)

Nos OLEDs, as técnicas de deposição de camadas mais utilizadas são Layer-by-Layer¹¹, Langmuir-Blodgett¹², derramamento e *spin-coating*¹³, sendo que pode ser empregue uma única técnica ou um conjunto delas, dependendo dos materiais a serem depositados.

O substrato é a superfície que suporta fisicamente um filme, sendo considerado um bom substrato aquele que fornece um suporte mecânico sem alterar as características do filme depositado¹⁴.

No método derramamento ou método de deposição por espalhamento de solução, a solução que contem a molécula fotoactiva é espalhada, com o auxílio de uma pipeta, sobre o substrato e em seguida, o solvente é eliminado por evaporação (com o aumento ou não da temperatura), resultando na formação de uma película (filme) do material desejado. Muito embora seja um procedimento simples de ser realizado, a qualidade dos filmes depende, fortemente, de parâmetros como a temperatura, a taxa de aquecimento, a concentração da solução e o solvente utilizado.

A arquitectura destes dispositivos é escolhida em função das propriedades do(s) composto(s) orgânico(s) utilizado(s), podendo ser de monocamada, bicamada ou multicamada.

A base desta montagem será um substrato isolante transparente, em geral uma lamela de vidro, sobre o qual serão depositadas as referidas camadas. Independentemente do número de camadas finais, todos os dispositivos são formados por dois eléctrodos: um cátodo responsável pela injeção de electrões na matriz polimérica (normalmente é usado alumínio (Al), magnésio ou cálcio uma vez que são metais com baixo potencial de ionização)¹⁵ e um ânodo emissor de lacunas (geralmente é

utilizada uma liga de óxido de estanho e índio – ITO – que para além de ser transparente, apresenta baixa resistência na camada superficial e alta função de trabalho (aproximadamente 4,7 eV). Entenda-se por função de trabalho a quantidade de energia necessária para que um electrão possa escapar do interior do material. Por forma a garantir o bom desempenho do dispositivo, a escolha dos eléctrodos deve ser tomada tendo em conta a diferença dos níveis de energia do diagrama de bandas do polímero electroluminescente.

Num dispositivo simples, de monocamada (Figura 2.5 a)), existe uma única camada de material orgânico sendo colocado entre os eléctrodos. Ao ser aplicada uma diferença de potencial, são injectados portadores de carga através dos eléctrodos e estas cargas fluem através do filme polimérico emissor em direcções distintas formando pares polarónicos (regiões com excesso de cargas negativas e com deficiência das mesmas – lacunas) que, ao interagirem coulombicamente, se recombinam formando um estado excitado, designado excitação, que no seu decaimento de volta ao estado fundamental, emite luz sob a forma de electroluminescência. Denota-se aqui o duplo papel do polímero conjugado que para além de emitir luz, favorece a mobilidade dos portadores de carga.

Esta configuração, porém, não é a ideal uma vez que a mobilidade dos electrões, em materiais orgânicos, é significativamente menor que a mobilidade das lacunas¹⁶. Assim, a recombinação entre eles ocorre, preferencialmente, nas proximidades de um dos cátodos o que resulta numa baixa eficiência quântica, ou seja, razão entre o número de fótons emitidos e o número de portadores que circula entre os eléctrodos¹⁷. Uma das soluções para o problema relacionado com as mobilidades passa por inserir camadas no dispositivo com características de transporte de carga e que a recombinação ocorra no interior da camada electroluminescente¹⁶.

É de extrema importância que a camada polimérica apresente espessura uniforme e baixa rugosidade superficial, sob pena de comprometer a qualidade dos contactos eléctricos tal como demonstra o trabalho desenvolvido por Guo *et al.*¹⁸ ao observarem que LEDs obtidos a partir de superfícies mais rugosas exigiam maior corrente de injeção de cargas para a sua activação. Publicações nesta área indicam que os filmes com maior eficiência possuem espessura na ordem dos 30 nm¹⁹.

Já numa configuração de bicamada (Figura 2.5 b)), para além do material electroluminescente é colocada uma camada responsável pelo transporte de lacunas (HTL – *Hole Transport Layer*). Ao adicionar-se uma camada transportadora de electrões (ETL – *Electron Transport Layer*) a configuração passa a ser designada por tricamada (Figura 2.5 c)). A adição de camadas com estas funcionalidades resultam no surgimento de estados intermédios no diagrama energético do dispositivo entre os eléctrodos e a camada emissiva (EL – *Emissive Layer*). Este princípio facilita a injeção de portadores na camada emissiva e ao mesmo tempo cria barreiras de potencial para os

electrões e lacunas nas interfaces da HTL e ETL, respectivamente. Ao incluir camadas com novas funções, a configuração do dispositivo passa a ser designada por multicamada (Figura 2.5 d)).

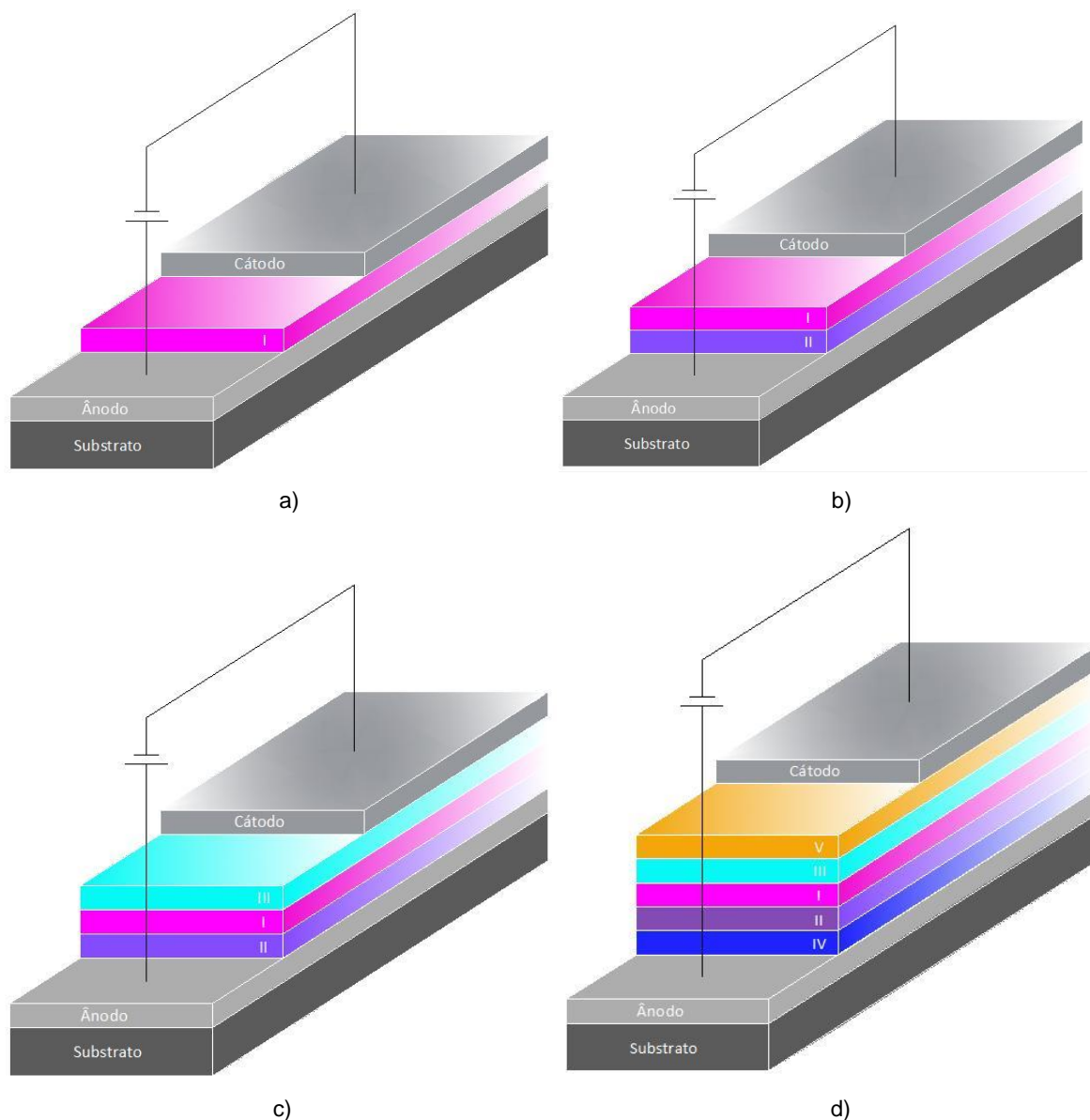


Figura 2.5 - Estrutura de diferentes OLEDs: a) Monocamada, b) Bicamada, c) Tricamada e d) Multicamada. Função das camadas: (I) Emissiva (EL), (II) Transportadora de lacunas (HTL), (III) Transportadora de eletrões (ETL), (IV) Injetora de lacunas e (V) Injetora de eletrões.

Por forma a obter dispositivos com adequados desempenhos, é crucial que sejam controlados parâmetros como a morfologia e a espessura das camadas depositadas. A utilização de diversas técnicas como automontagem, derramamento, deposição centrífuga, entre outras permite o controlo

de características como a uniformidade, rugosidade à superfície, defeitos derivados de tensões e, deste modo, optimizam-se as propriedades eléctricas e ópticas dos dispositivos.

A resposta eléctrica de um OLED é caracterizada pelas curvas características de corrente-tensão deste dispositivo. A Figura 2.6 ilustra uma curva característica para um dispositivo no escuro e sob iluminação. Importa referir que num dispositivo sob iluminação, depois da dissociação dos excitões, as cargas eléctricas são transportadas aos eléctrodos seguindo o campo interno que irá aumentar a energia do eléctrodo de menor função de trabalho, isto é, o cátodo e diminuir a energia de Fermi do eléctrodo de maior função de trabalho, o ânodo, alcançando a condição de banda plana, criando uma diferença de potencial designada por tensão de circuito aberto (V_{CA})²⁰. A corrente de curto-circuito (I_{CC})²¹ é o valor de fotocorrente sem tensão aplicada e é o resultado do campo interno criado pelos eléctrodos e das propriedades de transporte do material. A curva no escuro apresenta um comportamento “rectificador”, isto é, o díodo conduz num só sentido, quando o ânodo está a um potencial positivo em relação ao cátodo. Nesta situação diz-se que o díodo está polarizado positivamente/directamente. Esta característica ocorre devido à assimetria da função de trabalho dos eléctrodos e é o motivo pelo qual os electrões fluem mais favoravelmente do cátodo, para o ânodo, sendo esse o sentido da tensão directa²². Na eventualidade de o díodo rectificador estar polarizado negativamente/inversamente, ou seja, o ânodo encontrar-se a um potencial negativo em relação ao cátodo, não ocorre condução de corrente eléctrica.

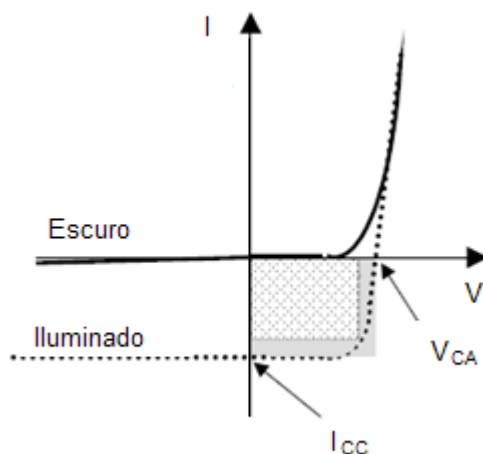


Figura 2. 6 - Curva característica I-V de um dispositivo orgânico no escuro e sob iluminação, onde é indicada a corrente de curto-circuito (I_{CC}) e a tensão de circuito aberto (V_{CA}). Sob iluminação, a curva é baixada pela corrente de curto-circuito²³. Adaptado.

2.5 Princípio de um funcionamento de um OLED

De uma forma sucinta, pode afirmar-se que do funcionamento de um OLED constam quatro fases distintas. São elas a injeção (de lacunas e de electrões), o transporte, a formação do excitão e a sua respectiva emissão de energia¹⁵. Na primeira fase, ao ser aplicada uma tensão entre os eléctrodos ocorre movimento de cargas sob influência do campo eléctrico. Desta forma, os electrões abandonam o cátodo e são transportados através da banda de condução – LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) - até ao seu destino, ou seja, a camada electroluminescente. Por sua vez, as lacunas são injectadas desde o ânodo e deslocam-se através da orbital análoga à banda de valência nos semicondutores – HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) - até à camada electroluminescente. Pelo facto de as injeções ocorrerem simultaneamente, o OLED é considerado um dispositivo de injeção dupla.

À diferença entre a energia de nível LUMO e a energia de nível HOMO é atribuída a designação de lacuna de energia (“gap” ou hiato) do semicondutor (E_{gap}) como ilustra a Figura 2.7 a). Na região onde electrões e lacunas se recombinam – e num cenário ideal deveria ocorrer na camada electroluminescente – ocorre formação de excitões, também denominados por quase-partículas neutras uma vez que transportam energia, mas não possuem carga. Por fim, esta energia pode ser transferida para os estados excitados do material electroluminescente. A emissão ocorre através do decaimento dos estados excitados para estados menos energéticos (em geral o estado fundamental) e a separação em energia entre eles é que define a cor a ser emitida pelos dispositivos orgânicos²⁴, vide Figura 2.7 b). Assim, a cor da emissão depende da diferença energética entre os estados π - π^* do polímero conjugado onde factores como a estrutura química, a morfologia do material no caso de sólidos ou a concentração da solução, são determinantes. Em particular a estrutura química desempenha um papel preponderante na região espectral da emissão, uma vez que é a partir dela que se definem os níveis de energia, o potencial de ionização e a afinidade electrónica.

Quando a energia do hiato é superior a 4 eV, o material sólido é considerado um isolante, quando é menor que 4eV é considerado semicondutor e, quando existe a sobreposição das duas bandas, isto é, não existe uma clara distinção entre a banda de valência e a banda de condução, está-se perante um material condutor. Para semicondutores poliméricos, a faixa de energia do hiato é de 1,4 a 3,3 eV, que corresponde aos comprimentos de onda da luz emitida entre 890 a 370nm¹⁵.

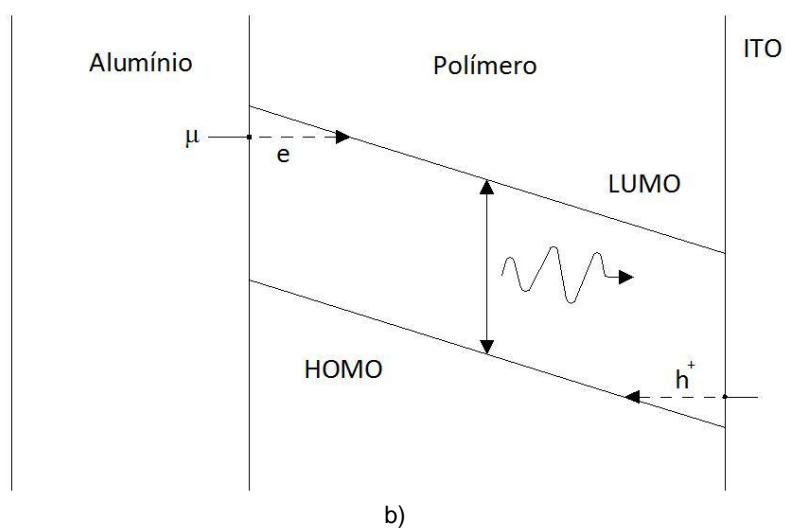
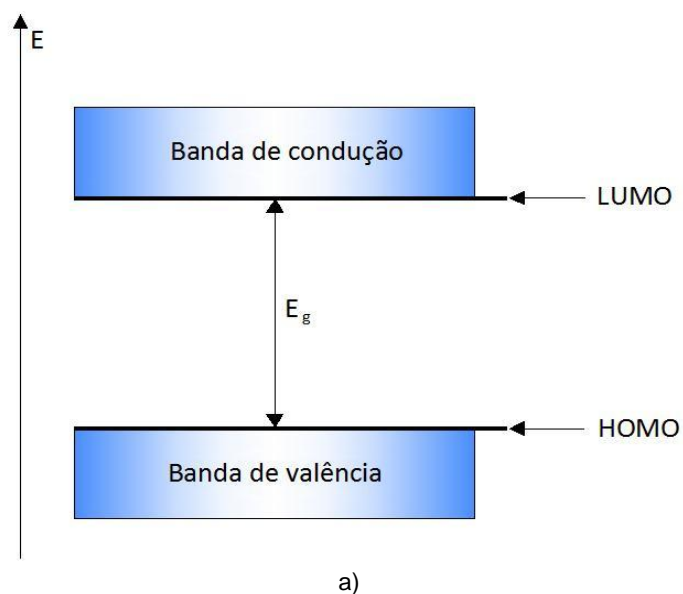


Figura 2.7 - a) Diagrama de energias de um material semiconductor. De forma análoga, os polímeros conjugados apresentam uma lacuna ("gap" ou hiato) de energia E_{gap} que separa a banda de valência (originada de orbitais π) da banda de condução (originada de orbitais π^*). Os limites dessas bandas correspondem, respectivamente, ao HOMO e ao LUMO. b) Esquema de bandas de uma estrutura ITO/PPV/Al. Os excitações têm energia igual a $h\nu=E_g$, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da luz emitida e μ é o nível de Fermi do metal.

2.6 Métodos de preparação de dispositivos

2.6.1 Deposição por pulverização catódica

Esta técnica assenta no princípio de que numa atmosfera rarefeita ao aplicar-se uma diferença de potencial de algumas centenas de Volts entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos), estabelece-se entre eles uma descarga eléctrica luminosa (plasma). Nestas condições, quando o primeiro par ião-electrão é criado, por radioactividade natural ou por interacção da radiação cósmica, as partículas carregadas são aceleradas colidindo com mais átomos originando um processo de ionização em cascata. Numa descarga deste tipo, denominada por descarga DC, os electrões são acelerados na direcção do ânodo (positivo) e os iões na direcção do cátodo (negativo) devido ao campo eléctrico induzido. Pelo facto de os electrões possuírem uma maior mobilidade, são mais facilmente acelerados pelo campo eléctrico e são, portanto, responsáveis pela maioria das ionizações que ocorrem durante este processo. Por sua vez, os iões ao possuírem uma maior massa podem ser utilizados para ejectar material de um alvo e depositá-lo num substrato.

A deposição ocorre uma vez que os átomos de gás ionizado, ao colidirem com o cátodo ejectam átomos do alvo em todas as direcções devido à transferência de momento linear, depositando-se subsequentemente em todos os obstáculos que encontrem, incluindo o substrato. Inversamente, os electrões dirigem-se para o ânodo, colidindo com átomos de gás, ionizando-o. Estas ionizações libertam ainda mais electrões, permitindo, assim, uma descarga auto-sustentada²⁵.

Um esquema representativo deste tipo de deposição encontra-se ilustrado na Figura 2.8.

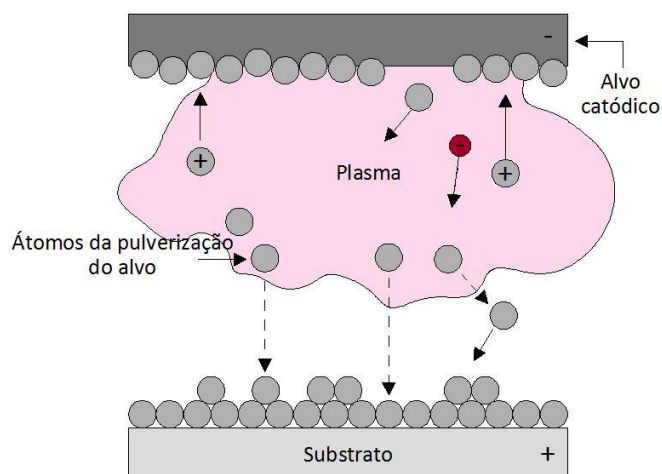


Figura 2.8 - Esquema da pulverização catódica.

Se a pulverização for assistida por cátodo magnetrão, ocorre um confinamento magnético do plasma. As linhas de campo magnético criadas induzem os electrões a descreverem órbitas helicoidais em torno delas. Apesar de este percurso ser restrito às proximidades do alvo, é superior à distância cátodo-ânodo, havendo, assim, uma maior probabilidade de colisão entre electrões e átomos do gás e, consequentemente, uma maior ionização. Nestas colisões, os electrões perdem velocidade, até se imobilizarem, iniciando um novo movimento helicoidal por acção do campo eléctrico o que resulta numa redução do bombardeamento do substrato pelos electrões e num aumento da taxa de deposição, a menores tensões e pressões de trabalho. Esta técnica apresenta, no entanto, um inconveniente, a reduzida utilização do material usado como alvo. Devido à interacção, quer do campo magnético, quer do campo eléctrico, a região onde o plasma se concentra é apenas uma pequena área total da superfície do alvo. Assim, são formadas “pistas” de erosão, já que é pulverizado mais material neste local do que em qualquer outra parte da superfície do alvo, originando um desgaste muito superior nesta zona. Teer²⁶ previu que no cátodo magnetrão convencional apenas 25 a 30% do material total do alvo seja pulverizado.

2.6.2 Deposição de filmes pela técnica camada-por-camada

A técnica camada-por-camada, também conhecida por automontagem ou Layer-by-Layer (LbL) destacou-se na produção de filmes finos devido à simplificação em relação às demais técnicas disponíveis. No início da década de 80, no trabalho pioneiro de Sagiv *et al.*²⁷, foi mostrada a possibilidade de se construírem filmes compostos por monocamadas quimicamente adsorvidas sobre elas próprias. No entanto, por forma a obterem-se multicamadas por via da adsorção química, é necessária a síntese de moléculas com funções específicas o que limita o processo. Anos mais tarde, essa técnica foi reformulada por Decher *et al.*²⁸, baseada agora na interacção electrostática entre camadas contendo grupos com cargas eléctricas opostas em semelhança ao descrito por Iler²⁹, na década de 60 com materiais cerâmicos.

Os polieletrólitos não são mais que polímeros cuja unidade de repetição apresenta, pelo menos, um grupo que se encontra electricamente carregado e, portanto, apresenta as propriedades de polímero e as de electrólito. É esta última característica que permite a solubilidade em água destes materiais. Um polieletrólito, tal como um electrólito, quando colocado numa solução aquosa apresenta uma carga positiva ou negativa, rodeada respectivamente, de iões negativos ou positivos, de modo que a carga eléctrica da solução seja nula. Assim, quando estão em solução, as moléculas neutralizam-se e tendem a envolver-se dando origem a novelos aleatórios.

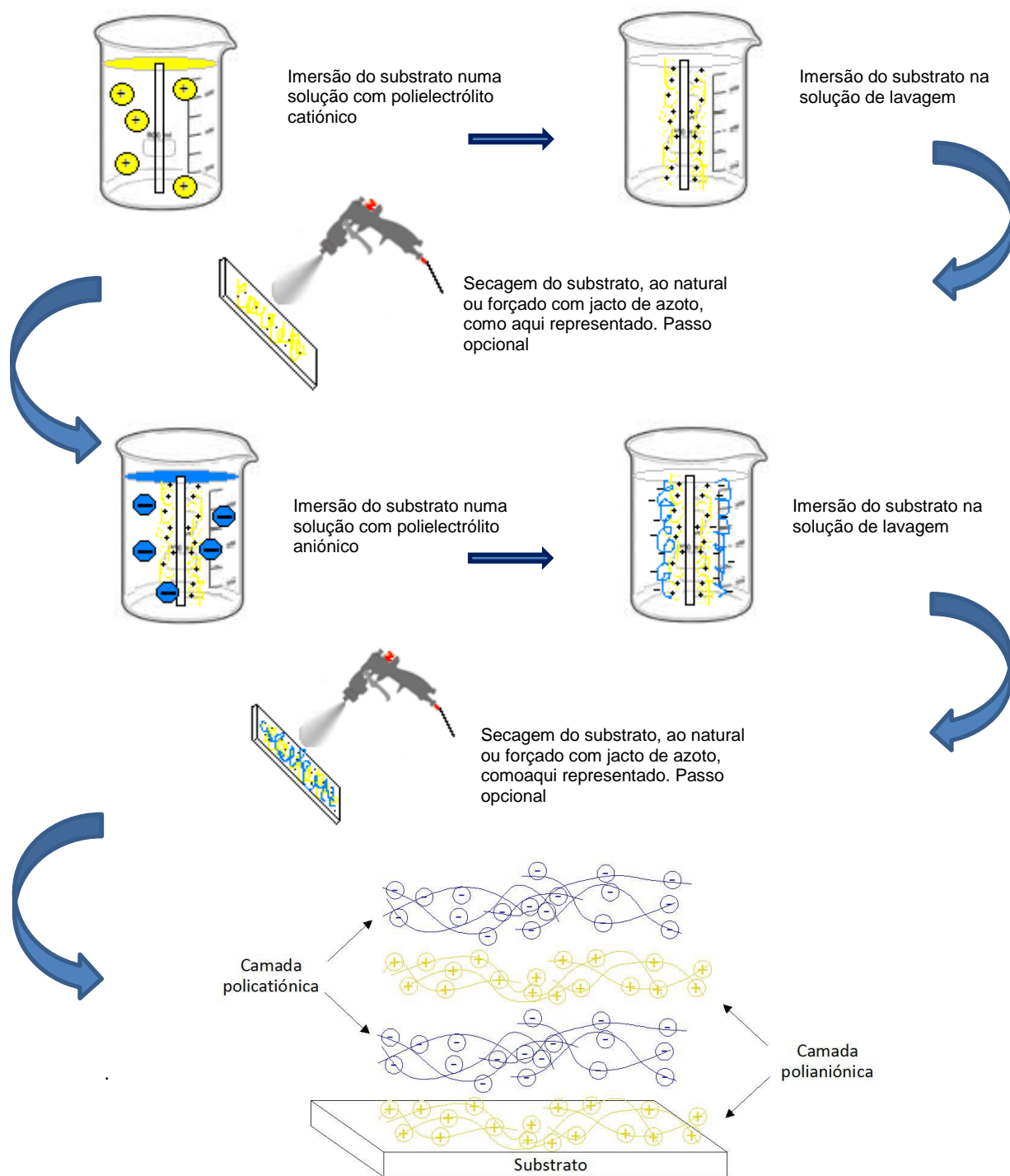


Figura 2.9 - Representação esquemática da técnica de preparação de filmes LbL.

Assim, a técnica de LbL, consiste na adsorção alternada de camadas de polieletrólitos de carga eléctrica oposta em solução aquosa sobre suportes sólidos. Contrariamente à técnica desenvolvida

por Sagiv, não é necessário que ocorra qualquer ligação covalente entre as bicamadas que formam o filme³⁰. Este método consiste em imergir um substrato sólido numa solução com um determinado polielectrólito – catiónico ou aniónico – durante o período temporal necessário para que a camada seja adsorvida à superfície do substrato, em geral poucos minutos. De seguida, o substrato é colocado numa solução de lavagem com pH próximo da solução polimérica, por forma a serem removidas as moléculas que não foram adsorvidas³¹. A secagem após este passo é facultativa e tanto pode ser natural ou forçada com jacto de azoto. Após a lavagem, o sistema substrato+monocamada é, novamente, imerso numa solução que contém um polielectrólito com carga oposta à solução inicial, formando a segunda monocamada. Novamente há um novo processo de lavagem e secagem sendo esta última opcional, uma vez mais. Ao final deste procedimento obtém-se a primeira bicamada. Repetindo-se o procedimento tem-se o número de bicamadas desejadas. Este processo encontra-se esquematizado na Figura 2.9.

É importante referir que o processo de automontagem não depende só da presença de cargas nas moléculas adsorventes como também das condições experimentais tais como a concentração, o pH e força iónica das soluções poliméricas, o tempo de imersão e o tipo de substrato³².

2.7 Espectroscopia de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância consiste na aplicação do material em estudo entre dois eléctrodos aplicando uma tensão variável (em função da frequência) e medir a parte real e imaginária da impedância complexa. A resposta gráfica desta medida compõe o espectro de impedância daquele material. Os parâmetros resultantes de um espectro de impedância situam-se geralmente em duas categorias: os que estão intrinsecamente relacionados com o dispositivo tal como a constante dieléctrica, condutividade e mobilidade de cargas e os que resultam da existência de uma interface entre o dispositivo e os eléctrodos como o coeficiente de difusão e capacitância da região interfacial.

2.7.1 Análise de um circuito em série sujeito a corrente alternada

Ao trabalhar num circuito de corrente alternada (AC) é necessário compreender que o conceito de “resistência” não é parâmetro único das resistências, uma vez que também os condensadores e as bobinas oferecem resistência à passagem de um impulso eléctrico alternado. À resistência destes elementos dá-se a designação de resistência reactiva ou reactância. Comparando estes dois parâmetros em termos energéticos, numa resistência a energia dissipa-se exclusivamente sob a forma de calor, ao passo que numa reactância a energia é armazenada periodicamente em campos

eléctricos ou magnéticos sem que ocorram perdas por calor. A acção conjunta de resistências e reactâncias dá-se o nome de impedância. Por forma a calculá-la, considere-se a Figura 2.10, supondo que a corrente que percorre cada elemento em série é do tipo $i = I \cos(\omega t)$ onde i é o valor da corrente num instante t .

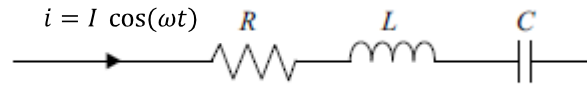


Figura 2.10 - Circuito RLC em série.

As tensões instantâneas v_R , v_L e v_C em R, L e C são dadas respectivamente por:

$$v_R = Ri = R I \cos(\omega t) \quad (1)$$

$$v_L = L \frac{di}{dt} = -\omega L I \sin \omega t = \omega L I \cos \omega t + \frac{\pi}{2} \quad (2)$$

$$v_C = \frac{q}{C} = \frac{1}{\omega C} I \sin \omega t = \frac{1}{\omega C} I \cos \omega t - \frac{\pi}{2} \quad (3)$$

Onde na expressão (3), foi utilizada a relação: $q = \int i dt$

Utilizando V_R , V_L e V_C para representar as amplitudes (em dimensão de Volt) em R, L e C, respectivamente, resulta:

$$V_R = RI \quad (4)$$

$$V_L = (\omega L)I \quad (5)$$

$$V_C = \frac{1}{\omega C} I \quad (6)$$

Isto mostra-nos que, para ω constante, existe uma relação de proporcionalidade entre tensão e correntes máximas em cada elemento. Fazendo $\omega L = X_L$ e $\frac{1}{\omega C} = X_C$ as relações (5) e (6) ficam na forma:

$$V_L = X_L I \quad (7)$$

$$V_C = X_C I \quad (8)$$

Estas duas últimas expressões são análogas à lei de Ohm. Às grandezas X_L e X_C são dadas a designações de reactância indutiva e reactância capacitiva, respectivamente, e medem, em ohms, numa dada frequência, a resistência à corrente alternada oferecida pela bobine (X_L) e pelo condensador (X_C).

A tensão instantânea total v que resulta da soma algébrica $v_R + v_L + v_C$. Usando as equações (1), (2) e (3), obtém-se:

$$v = RI \cos(\omega t) + \frac{1}{\omega C} - \omega L I \sin(\omega t) \quad (9)$$

Sabendo que a relação trigonométrica $a \cos x + b \sin x$ pode ser expressa na forma $A \cos x + \phi$, com $A = \sqrt{a^2 + b^2}$ e $\tan \phi = -\frac{b}{a}$, podemos escrever a equação (9) na forma:

$$v = V \cos \omega t + \phi \quad (10)$$

onde

$$V = I \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} = I \sqrt{R^2 + X_L - X_C^2} \quad (11)$$

e

$$\phi = \arctg \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{R} = \arctg \frac{X_L - X_C}{R} \quad (12)$$

Importa realçar, que o radical presente na equação (11) é definido como a impedância dos três elementos em série na Figura 2.9 e, normalmente, representado pela letra Z . Assim, a equação (11) pode ser escrita como:

$$V = ZI \quad (13)$$

que é uma expressão, formalmente, idêntica à lei de Ohm, com a impedância Z a desempenhar a mesma função da resistência equivalente num circuito de corrente contínua.

2.7.2 Espectro de impedância de um circuito em paralelo

Considere-se, agora, um sistema simples de uma resistência e um condensador em paralelo, vide Figura 2.11, alimentados por uma tensão do tipo $v = V \cos(\omega t)$ cujas correntes instantâneas através destes dois elementos são i_R e i_C , respectivamente, são dadas por:

$$i_R = \frac{v}{R} = \frac{V}{R} \cos(\omega t) = I_R \cos(\omega t) \quad (14)$$

$$i_C = \frac{dq}{dt} = C \frac{dv}{dt} = -\omega CV \sin(\omega t) = -\frac{V}{X_C} \sin(\omega t) = I_C \cos \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (15)$$

E a corrente total instantânea $i = i_R + i_C = I_R \cos(\omega t) - I_C \sin(\omega t)$ (uma vez que $\cos \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) = -\sin(\omega t)$) pode ser também escrita $i = I \cos(\omega t + \phi)$ onde:

$$I = \sqrt{I_R^2 + I_C^2} \quad (16)$$

e

$$\phi = \arctg \frac{I_C}{I_R} \quad (17)$$

Os resultados anteriores demonstram que a corrente medida vem desfasada do sinal eléctrico aplicado ao circuito. Por outro lado, se se assumir que a tensão aplicada segue a equação $V = V_0 e^{j\omega t}$ e se I for a corrente medida, o circuito segue a lei de Ohm, tal que, e de acordo com (13):

$$Z^* = \frac{V}{I} = Z' - Z''j \quad (18)$$

em que Z^* é a impedância complexa.

Assim o espectro de impedância de um dado circuito é obtido ao representar num mesmo gráfico a parte real Z' (razão entre a componente da corrente que segue o potencial aplicado) e a parte imaginária Z'' (razão entre a componente da corrente que está desfasada 90° em relação ao potencial aplicado) em função da frequência. Se uma associação de uma resistência com um condensador em paralelo for ligada a uma fonte AC, tal como consta na Figura 2.11, Z^* poderá ser determinada através de:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_1^*} + \frac{1}{Z_2^*} + \dots + \frac{1}{Z_n^*} \quad (19)$$

tendo em consideração que a tensão em cada elemento é a mesma e do tipo $v = V \cos \omega t$ e fazendo:

$$Z_1^* = R \text{ e } Z_2^* = \frac{1}{\omega C j}$$

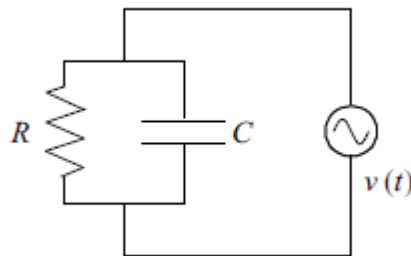


Figura 2.11 - Representação de uma resistência e um condensador em paralelo, alimentados por uma fonte AC e tensão do tipo $v = V \cos \omega t$.

Desta forma e substituindo em (19), obtém-se:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + \omega C j \quad (20)$$

ou

$$Z^* = \frac{R}{1+\omega RCj} = \frac{R(1-\omega RCj)}{1+(\omega RC)^2} = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}j \quad (21)$$

Como $Z^* = Z' - Z''j$, então por (21) vem:

$$Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} \quad (22)$$

e

$$Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \quad (23)$$

cujas representações gráficas para um condensador e uma resistência em paralelo estão representadas na Figura 2.12.

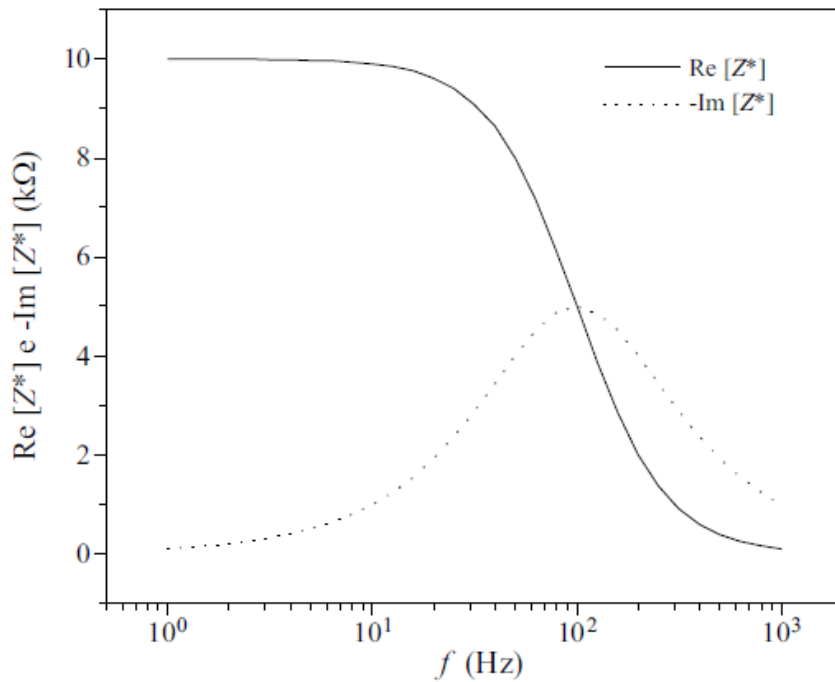


Figura 2.12 - Espectro de impedância para uma resistência e um condensador em paralelo³³. Adaptado.

Salienta-se que a bobine não foi considerada neste subcapítulo, uma vez que ao aplicar esta técnica supõe-se que o material em estudo pode ser substituído por um circuito equivalente constituído por uma resistência e um condensador.

3. Procedimentos Experimentais

Neste capítulo são descritos os métodos de preparação e caracterização dos dispositivos e filmes finos analisados.

3.1 Materiais utilizados

Neste subcapítulo estão descritos os materiais utilizados na produção dos filmes obtidos por derramamento e pela técnica de LbL.

3.1.1 Poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT)

O polímero PTHT utilizado foi fornecido pela empresa Sigma-Aldrich e, segundo a Ficha de Dados³⁴ deste produto “*Não é uma substância ou mistura perigosa de acordo com o Regulamento (CE) No. 1272/2008*”. Como medida de controlo de protecção individual, é recomendado o uso de protecção ocular e luvas, não sendo requerido o uso de qualquer tipo de equipamento de protecção individual (EPI) para as vias respiratórias. Apresenta as propriedades resumidas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características do PTHT³⁴.

Concentração	0,25 wt.% em H ₂ O
Índice de refração	n _{20/D} 1.3347
pH	1.67
Densidade	1.01 g/mL aos 25°C
Fluorescência	λ_{ex} 322 nm; λ_{em} 432 nm em H ₂ O
Temperatura de conservação	2 a 8°C

3.1.2 Poli(estireno sulfonado) (PSS)

A estrutura molecular do polímero PSS, polieletrólito aniónico, encontra-se representada na Figura 3.1, onde se pode verificar que o seu monómero, possui um grupo iónico SO_3^- , ligado a um contraíão Na^+ . Foi adquirido à empresa Sigma-Aldrich e apresenta as especificações descritas na Tabela 3.2. Indica o uso de EPIs respeitantes à protecção, quer ocular, quer respiratória e recomenda o uso de luvas³⁵.

Tabela 3.2 - Características do PSS³⁵.

Forma de apresentação	Pó
Peso molecular médio	70 000 g/mol
Ponto de fusão	460°C
Solubilidade em água	Sim
Densidade	0.801 g/mL a 25 °C (lit.)

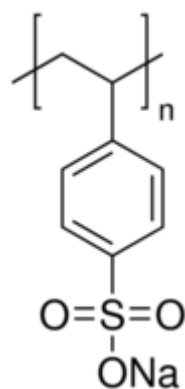


Figura 3.1 - Estrutura molecular do poli(estireno sulfonado) (PSS).

3.2 Produção de filmes finos pela técnica de derramamento

Neste sub-capítulo é descrita a preparação dos filmes para posterior análise.

3.2.1 Filmes finos sobre eléctrodos interdigitais

Foram produzidos filmes finos derramando PTHT sobre substratos de vidro BK7 que se destacam dos demais devido à sua elevada transparência, de dimensões 36 X 12,5 X 1 mm, sobre os quais foram depositados eléctrodos interdigitais de ouro (Au) através do método de fotolitografia³⁶. Estes eléctrodos são compostos por 11 “dedos” cada. O fabrico destes eléctrodos foi realizado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. A Figura 3.2 representa o dimensionamento dos eléctrodos interdigitais que resulta da visualização destes ao microscópio (marca *Nikon*, modelo Eclipse LV100 de luz não polarizada).

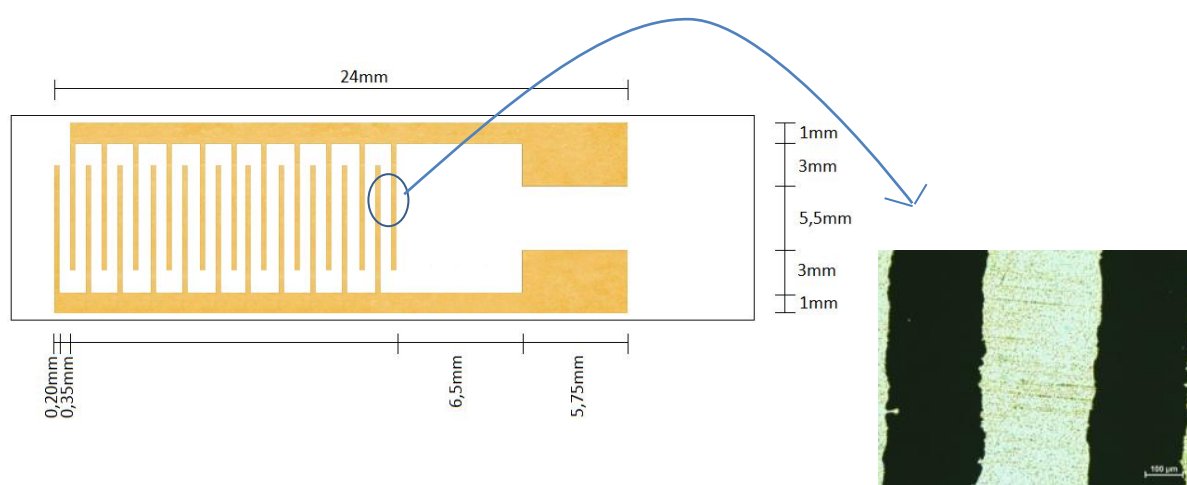


Figura 3.2 – Representação esquemática dos eléctrodos interdigitais (à esquerda) e imagem microscópica de dois “dedos” e respectiva distância entre eles (à direita).

3.2.2 Filmes finos sobre ITO

Para medidas das propriedades eléctricas em volume, adquiriram-se substratos já com uma camada de ITO, depositada em toda a sua superfície, que servirá de ânodo, vide Figura 3.3 b) e sobre o qual foi depositado, recorrendo à técnica de derramamento, uma camada de PTHT.

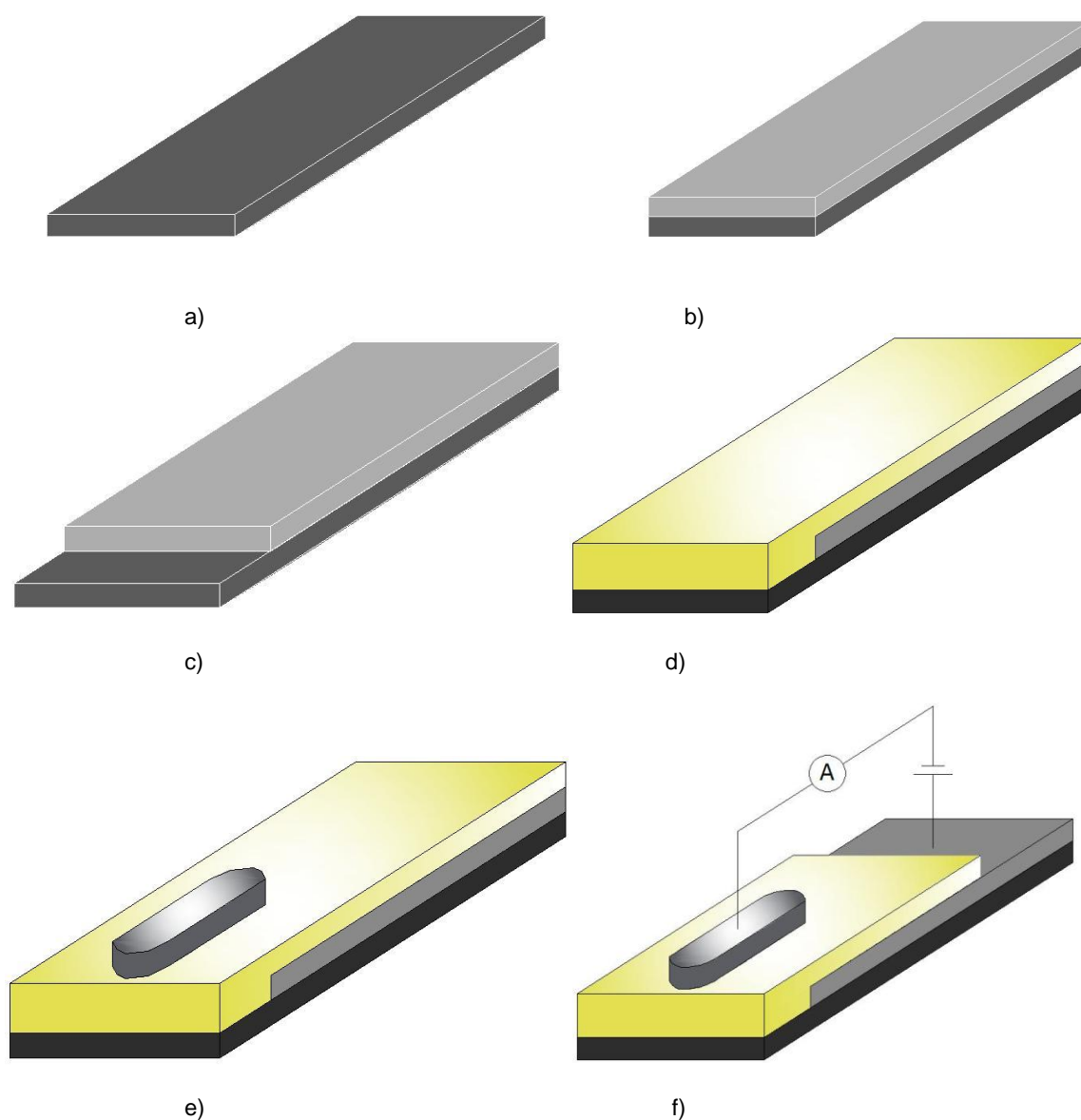


Figura 3.3 - Esquema representativo das várias etapas de preparação de um filme fino de volume. a) Substrato, b) Substrato + ITO (ânodo), c) Remoção de uma parcela de ITO, d) Derramamento do PTHT, e) Deposição, por pulverização catódica, do Alumínio (cátodo), f) Esquema da ligação eléctrica para determinação das curvas características I-V.

No entanto, para se conseguir obter medições de condutividade eléctrica em volume será necessário ter em conta que o processo de construção destes dispositivos envolve várias etapas: (i) definição da região a conter ITO; (ii) remoção do ITO indesejável; (iii) limpeza do substrato e, finalmente, (iv) deposição por pulverização catódica.

Uma vez que se pretendia uma pequena região de uma das extremidades do substrato sem ITO, (sensivelmente 1 cm de substrato sem ITO) preparou-se num gobelé uma solução de 5 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) da marca *Panreac* com 2 g de zinco metálico em pó da marca *V.P., SA* e lote

67215NKN e utilizando uma espátula metálica, aplicou-se numa pequena região do substrato ficando a actuar durante, sensivelmente, 48 horas. Este processo torna-se demorado, uma vez que existe uma grande aderência entre o substrato de vidro e o ITO. De seguida, procedeu-se à lavagem utilizando água ultra-pura proveniente do sistema *Millipore* e detergente neutro. Após secagem verificou-se, com um multímetro, se o ITO havia sido totalmente retirado.

Através do método derramamento foram, então, espalhadas sobre os diversos conjuntos substratos+ITO dois tipos de soluções distintas: uma contendo 500 µl de PTHT e 500 µl de água ultra-pura e outra contendo 1 ml de solução cujo conteúdo é a molécula fotoactiva, utilizando, para tal, uma micropipeta. Neste passo existe a preocupação de cobrir todo o substrato com o filme, uma vez que não poderá existir contacto entre os eléctrodos sob forma de ocorrer curto-circuito. Dando continuidade ao procedimento, estas amostras passaram à fase de secagem num exsiccador, finda o qual o filme foi exposto durante 60 minutos à temperatura de 110°C, de forma a que o solvente, ou seja, a água presente no PTHT fosse evaporada, ocorrendo, portanto, a conversão térmica do polímero precursor – PTHT- no polímero electroluminescente - PPV.

Feitos os filmes, seguiu-se a deposição do eléctrodo de alumínio (cátodo) através de pulverização catódica assistida por magnetirão. Os átomos dos elementos constituintes do alvo, neste caso Al, após serem ejectados tornam-se bastante reactivos, combinando-se facilmente com gases não nobres presentes na câmara. Por forma a evitar estas reacções bombeou-se a câmara até pressões muito baixas, a denominada pressão de limpeza, P_L , (10^{-5} mbar - 10^{-6} mbar) e de seguida, encheu-se a câmara com um gás nobre (neste projecto utilizou-se Ar) até à pressão desejada, denominada de pressão de trabalho, P_T .

Na Figura 3.4 encontra-se uma imagem da câmara de vácuo onde decorreram as deposições de Al. Nesta estão representados, para além das bombas turbomolecular e rotatória, o mostrador dos controladores da bomba turbomolecular e dos vacuómetros, Pirani e Penning. No sistema encontram-se, ainda, válvulas de agulha usadas para controlar os fluxos dos gases (neste caso o Árgon) e tubagens de água para o arrefecimento do cátodo magnetirão e da bomba turbomolecular. A alimentação do cátodo é realizada por uma fonte de tensão da marca *Huttinger* modelo PFG 10000 DC. O vácuo primário é efectuado por uma bomba rotatória da marca *Edwards* e o alto vácuo é realizado pela bomba turbomolecular da marca *Pfeiffer* modelo TMH 1001 P. A pressão é medida por uma unidade de medida de pressão, *Balzers* TPG 300 à qual estão ligados dois sensores. São eles um vacuómetro do tipo Pirani marca *Pfeiffer* modelo TPR 010 e um vacuómetro Penning *Pfeiffer* modelo IKR 060, ligados directamente à câmara de vácuo. O primeiro realiza medições desde o valor da pressão atmosférica até, aproximadamente, 8×10^{-4} mbar, pressão a partir da qual se recorre ao vacuómetro Penning.

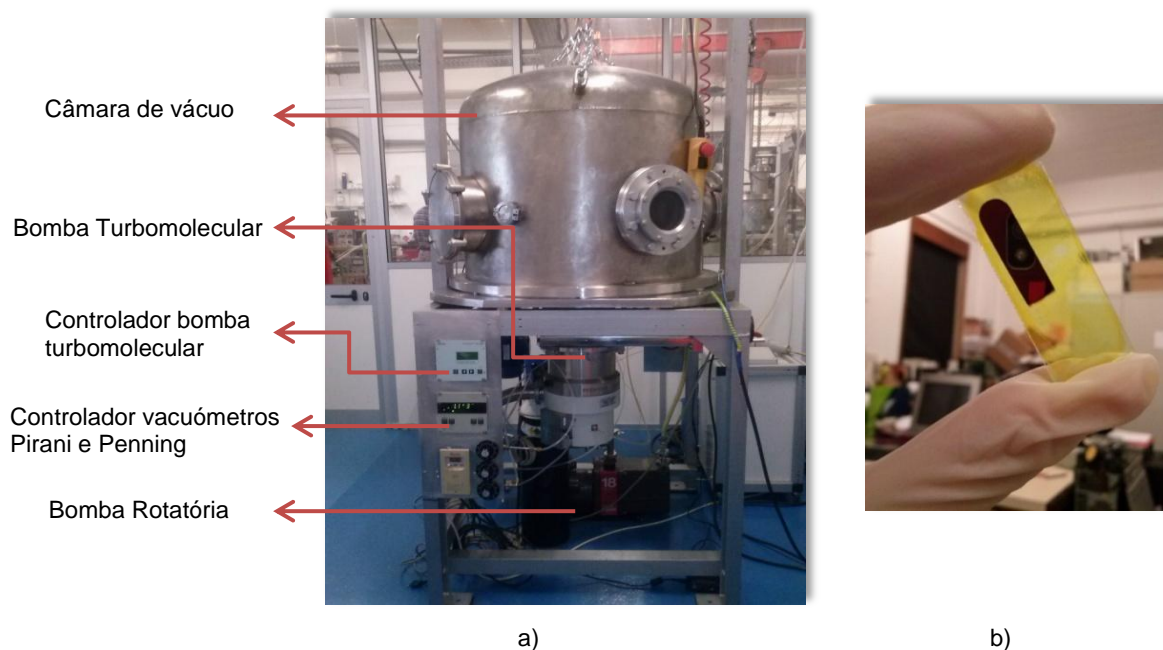


Figura 3. 4 – a) Fotografia do sistema de vácuo utilizado para deposição de Al por pulverização catódica com indicação dos seus componentes; b) Fotografia do filme de PPV resultante após deposição do eléctrodo metálico.

As condições sobre as quais foram feitas as deposições estão presentes na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Condições de deposição do cátodo nos filmes.

Pressão de Limpeza (P_L)	$1,5 \times 10^{-5}$ mbar
Potência	280 W
Tensão	419 V
Corrente	0,65 A
Pressão de trabalho, P_T	8×10^{-3} mbar
Tempo de deposição	9 minutos
Gás utilizado	Árgon (Ar)
Distância alvo-substrato	10 cm

Como se pretendia metalizar uma região específica do substrato – região que incluísse superfície com

e sem ânodo – foram utilizadas máscaras que não mais são do que chapas metálicas com recortes, de forma a permitir a deposição do metal onde se pretende e proteger o restante material.

3.3 Produção de filmes finos pela técnica de camada-por-camada

Tal como já foi referido no capítulo 2, a preparação de filmes automontados consiste na adsorção alternada de polielectrólitos de carga eléctrica oposta sobre substratos, neste caso procedeu-se à preparação de soluções dos polielectrólitos de PTHT e PSS com concentração de 10^{-2} M. A solução de PTHT foi preparada dissolvendo-se 4,53 ml de PTHT em 50 ml de água ultra-pura. Já a solução de PSS foi obtida pela dissolução de 0,079 g de PSS em pó, em 50 ml de água ultra-pura. Os filmes finos LbL foram depositados imergindo o substrato na solução do polielectrólito catiónico, ou seja, o PTHT, durante um intervalo de tempo de 3 minutos, tempo este necessário para que uma camada desta solução seja adsorvida na superfície do substrato. Após a adsorção, a lamela passou por uma solução de lavagem, isto é, uma solução de ácido clorídrico (HCl) com pH próximo a 1,67, de modo a remover as cadeias não adsorvidas. De seguida, procedeu-se à imersão do substrato, desta vez, numa solução de polielectrólito aniónico PSS durante, também, 3 minutos por forma a ser adsorvida uma nova camada. Após esta fase estar completa, enxaguou-se o substrato numa nova solução de lavagem. Este processo levou à formação de uma bicamada. Repetindo este procedimento é possível a obtenção de filmes finos com tantas bicamadas quanto as pretendidas, neste caso 10 bicamadas. Importa referir que foram utilizados substratos de Fluoreto de Cálcio (CaF_2) e de quartzo.

De notar que todos os substratos utilizados foram previamente hidrofiliados, isto é, passaram por um processo de lavagem com o objectivo de eliminar todas as impurezas que o substrato possa apresentar. Para tal recorreu-se a uma solução *piranha*. Esta é constituída por H_2SO_4 e peróxido de hidrogénio (H_2O_2) numa proporção de 3:1. Passados cerca de 30 minutos, os substratos foram retirados da solução e lavados com água ultra-pura, procedendo, de seguida, à secagem forçada com azoto comprimido. Embora existam outros meios de limpeza ácida, como por exemplo, a solução de ácido crómico³⁷, a solução piranha é a mais eficiente, uma vez que não contamina o substrato com metais pesados.

3.4 Caracterização eléctrica

Todas as medidas eléctricas foram realizadas à temperatura ambiente e em atmosfera normal.

3.4.1 Medidas em modo AC

Para a análise dos filmes preparados sobre eléctrodos interdigitais foram medidos os valores de capacitância e resistência à tensão de 1V em três condições distintas: luz ambiente, no escuro e com foco de luz. Para tal foi utilizado o analisador de impedância da marca alemã HAMEG, modelo HM versão 8118, adquirido à *RS Amidata*, que opera dos 20 até 2×10^5 Hz, como exemplifica a Figura 3.5.

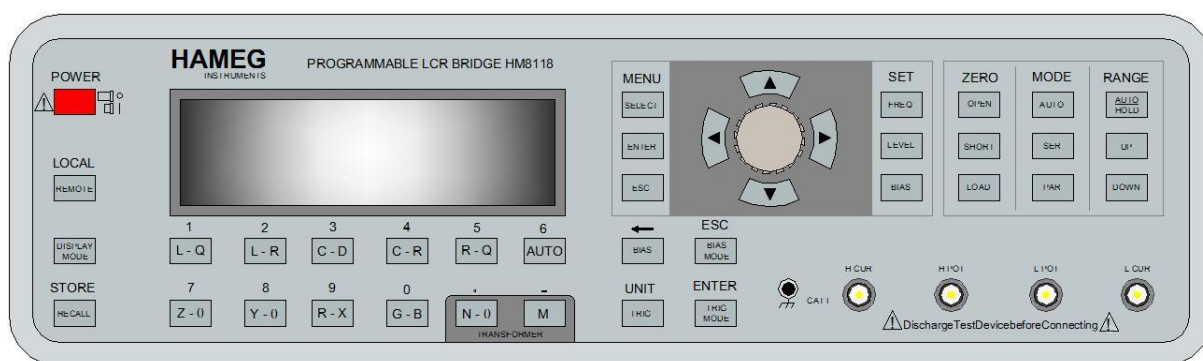


Figura 3.5 - Representação esquemática da parte frontal do aparelho Hameg HM8118.

O princípio de funcionamento do analisador de frequências é baseado num circuito equivalente Resistência-Condensador (RC) ou Resistência-Bobina (RL), em série ou em paralelo, consoante o tipo de sistema que o aparelho tem acoplado a si. Neste caso, tem-se o filme de PPV depositado sobre eléctrodos interdigitais e que pode ser considerado como um circuito RC em paralelo, facto observado experimentalmente através do modo automático do analisador que devolve a função PAR assim que se o liga dispositivo aos terminais do mesmo.

No entanto, antes da realização de qualquer medição eléctrica deve ser efectuada uma calibração com o objectivo de minimizar a incerteza associada. O aparelho permite a calibração em curto-circuito (as pontas de prova do analisador mantêm-se unidas durante a calibração, tal como exemplificado na Figura 3.6 a)) ou em circuito aberto (as pontas de prova do analisador mantêm-se afastadas durante

a calibração, tal como ilustra a Figura 3.6 b)). Durante este procedimento é recomendável que as pontas de prova estejam suficientemente afastadas de objectos metálicos, bem como das mãos do utilizador. Ao iniciar as etapas de calibração, deve-se em primeiro lugar aceder ao menu, através do botão MENU e em seguida pressionar o botão FUNÇÃO, por forma a entrar no submenu CORR. O tipo de calibração desejada pode ser escolhida utilizando o cursor dentro do menu através do botão de rotação ou então, de uma forma mais directa, pressionando os botões OPEN (para uma calibração em circuito aberto) ou SHORT (para uma calibração em curto-circuito)³⁸.



a)



b)

Figura 3.6 – Exemplificação das posições das pontas de prova durante a calibração em a) curto-circuito e b) circuito aberto³⁸.

Realizada a calibração, neste caso em curto-circuito, procedeu-se ao acoplamento do dispositivo ao analisador de frequências da forma como está representado na Figura 3.7. Carregando no botão C-R obtiveram-se os valores de capacitância e resistência consoante a frequência imposta. Esta foi manipulada através do botão FREQ e do botão de rotação o que permitiu o varrimento de frequências desde os 20 Hz até aos 2×10^5 Hz. A cada alteração de luminosidade foi realizada uma nova calibração.

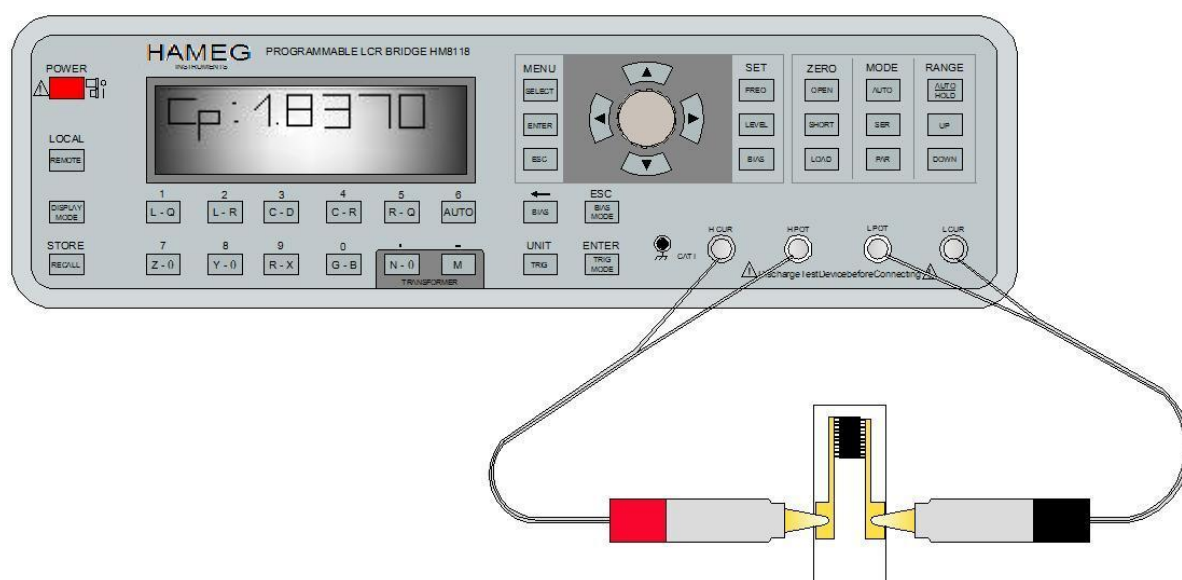


Figura 3.7 - Representação esquemática das ligações efectuadas para a realização de medidas eléctricas em modo AC.

3.4.2 Medidas em modo DC

Por forma a realizar medidas em condições de corrente contínua, fazendo variar a tensão, utilizou-se uma fonte de alimentação da marca *UniVolt* modelo DT305DD e um multímetro a operar como amperímetro da marca *UniT* modelo M3900. Fez-se variar a tensão dos 0 aos 20 V, tendo o cuidado de não ultrapassar este valor sob pena de ocorrer uma sobrecarga no dispositivo. À medida que se variava a tensão imposta ao filme, era devolvido um valor de corrente, através dos quais foi possível obter as curvas características I-V das amostras analisadas. De notar que a ligação do terminal banana de cabo vermelho que se visualiza na Figura 3.8, efectua ligação entre o terminal positivo GND da fonte e entre o ITO presente no dispositivo e que para ter “acesso” a ele foi necessário raspar um pouco o filme, removendo a camada polimérica e deixando a ITO à superfície.

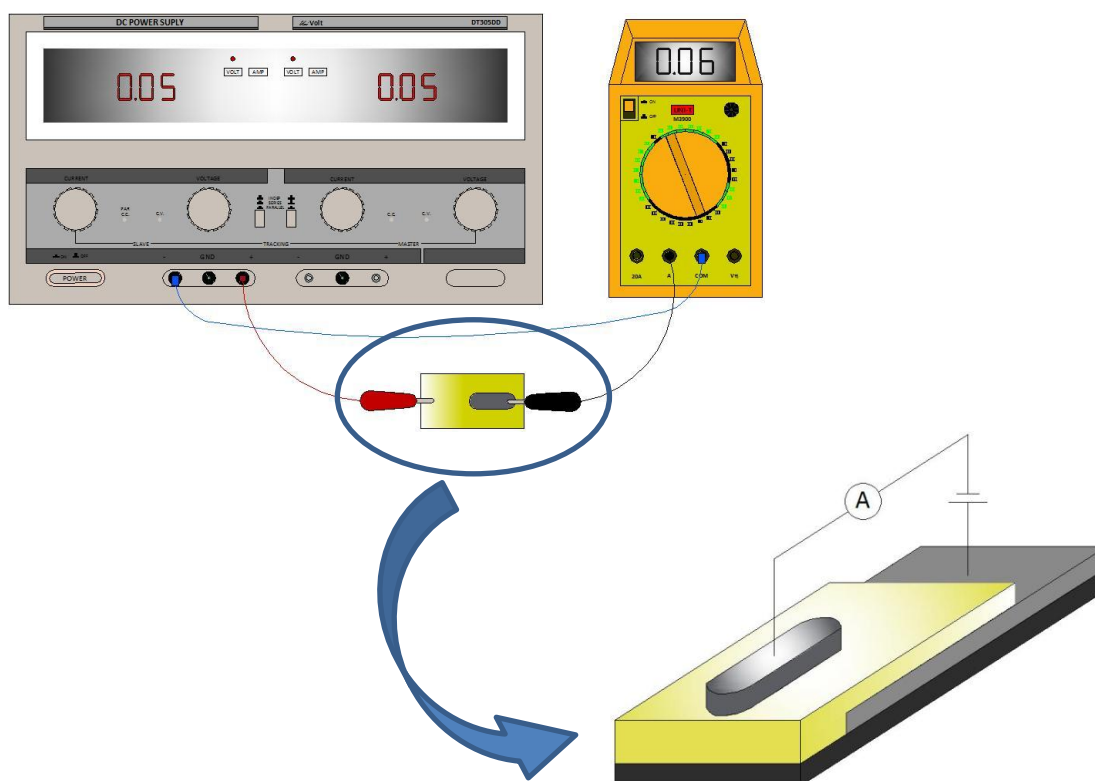


Figura 3. 8 - Representação esquemática das ligações efectuadas para a realização de medidas eléctricas em modo DC (à esquerda) e esquema da ligação eléctrica para determinação das curvas características I-V (à direita).

3.5 Caracterização por Espectrofotometria

A espectrofotometria consiste no estudo da interacção da radiação em faixas distintas - que compreendem a gama do ultravioleta, visível e infravermelho – com a matéria, independentemente do seu estado físico. É nesta interacção que alguns processos podem ocorrer, nomeadamente reflexão, absorção, reacções químicas, transições electrónicas e vibracionais. Aqui a energia molecular pode ser expressa como o somatório das energias rotacional, vibracional e electrónica, estando descritas numa ordem crescente de grandeza³⁹.

3.5.1 Espectrofotometria de absorção UV-Vis

A absorção energética por parte de um material depende da estrutura electrónica da molécula e, por isso, esta técnica tem ampla aplicabilidade quanto à caracterização de propriedades de espécies orgânicas e inorgânicas já que grande variedade destas espécies absorve nesta região do espectro. Quando excitada com este tipo de radiação, a molécula do composto pode sofrer transições electrónicas por absorção de energia quantizada⁴⁰. Uma vez que a energia absorvida é quantizada, o espectro de uma transição electrónica deveria corresponder a uma linha discreta. No entanto, e como a absorção se sobrepõe a subníveis rotacionais e vibracionais, o espectro toma a forma de uma banda larga.

Este processo inicia-se quando a radiação electromagnética atravessa a amostra e a diferença entre a intensidade da radiação incidente I_0 e a radiação transmitida I corresponde à radiação absorvida. A quantidade de luz transmitida é expressa tanto em termos de transmitância como absorvância. A transmitância é definida como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (24)$$

e a absorvância relaciona-se com a transmitância do seguinte modo:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T \quad (25)$$

Tendo em conta a lei de Beer-Lambert que estabelece que a absorvância é directamente proporcional ao caminho b que a radiação percorre na amostra, à concentração c e ao coeficiente de absorção ε :

$$A = \varepsilon cb = \log \frac{I_0}{I} \quad (26)$$

De forma a realizar medidas de absorção óptica na região do Ultravioleta-Visível, foi utilizado um espectrofotómetro da marca *Shimadzu*, modelo UV-2101PC, pertencente ao Laboratório de filmes finos do Centro de Física e Investigação Tecnológica (CEFITEC). Este equipamento de duplo feixe possibilita a subtracção da absorção do substrato e foi utilizado no modo absorvância na gama de 200 a 900 nm.

É através desta técnica que é possível identificar, de acordo com a literatura, a qualidade da síntese do polímero obtido, além de ser possível verificar se, de facto, ocorreu conversão do PTHT para PPV também através da comparação dos resultados obtidos com a literatura.

Para a análise dos espectros dos estados electrónicos na região do ultravioleta (na gama de comprimentos de onda compreendida entre 100 e os 350 nm) foi utilizada radiação sincrotrão (RS). Este tipo de radiação é emitida quando partículas carregadas (em geral, electrões) são aceleradas ao descreverem trajectórias curvilíneas, ou seja, experimentam aceleração radial devido à presença de fortes campos magnéticos dentro de um anel de acumulação sob condições de ultra-alto-vácuo, a velocidades muito próximas à da velocidade da luz. A radiação caracteriza-se, também, pela alta intensidade, pelo facto de ser colimada e pela elevada resolução⁴¹. Uma vez que o oxigénio presente no ar absorve as radiações com comprimentos de onda abaixo de 185 nm⁴², para que este estudo seja realizado é, então, necessário recorrer a espectrofotómetros mantidos em vácuo da mesma forma que o caminho óptico da fonte de radiação até ao espectrofotómetro deverá estar em vácuo. Portanto esta espectrofotometria é designada por VUV (*Vacuum UltraViolet*).

Recorreu-se, portanto, à linha de feixe UV1 (vide Figura 3.9) do acelerador ASTRID (*Aarhus Storage Ring Denmark*), do *Institute For Storage Ring Facilities*, da Universidade de Aarhus, na Dinamarca, representado na Figura 3.8, tendo sido caracterizados filmes camada-por-camada, depositados sobre substratos de CaF₂ de diâmetro igual a 25 mm. A gama de energia utilizada foi de 3 a 10 eV, uma vez que estas energias são susceptíveis de causar excitação electrónica, a que correspondem os comprimentos de onda, respectivamente, de 350 nm e 120 nm. A linha de feixe UV1 apresenta as especificações indicadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Características principais da linha de feixe UV1 do acelerador ASTRID⁴³.

Intervalo de comprimentos de onda	[110;350] nm
Energia dos fotões	11,27 eV – 3,54 eV

Resolução de comprimento de onda	0,075 nm
Fluxo	2×10^{11} fotões/s

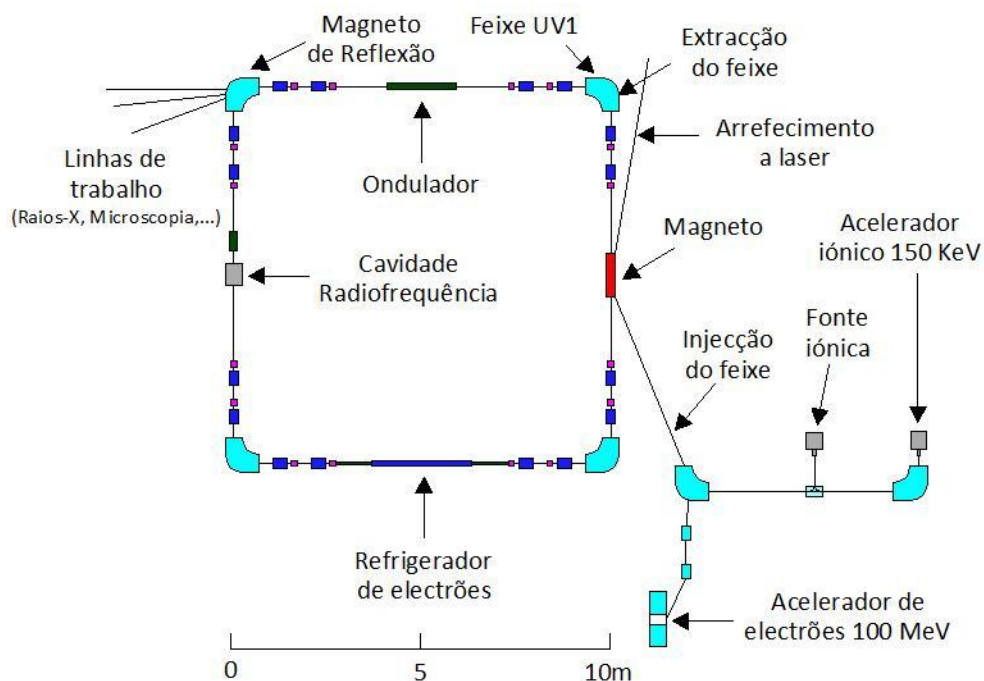


Figura 3.9 - Esquema do acelerador sincrotrão ASTRID⁴³. Adaptado.

Os filmes a analisar são inseridos dentro de uma câmara de trabalho sob vácuo primário, como se pode observar na Figura 3.10, através de um posicionador vertical, com quatro cavidades para os substratos, onde são colocadas as amostras dos filmes a irradiar. O monocrômador de grade toroidal utilizado nas medidas de foto-absorção nos filmes camada-por-camada, permitiu uma resolução com largura a meia altura de 0,075 nm.

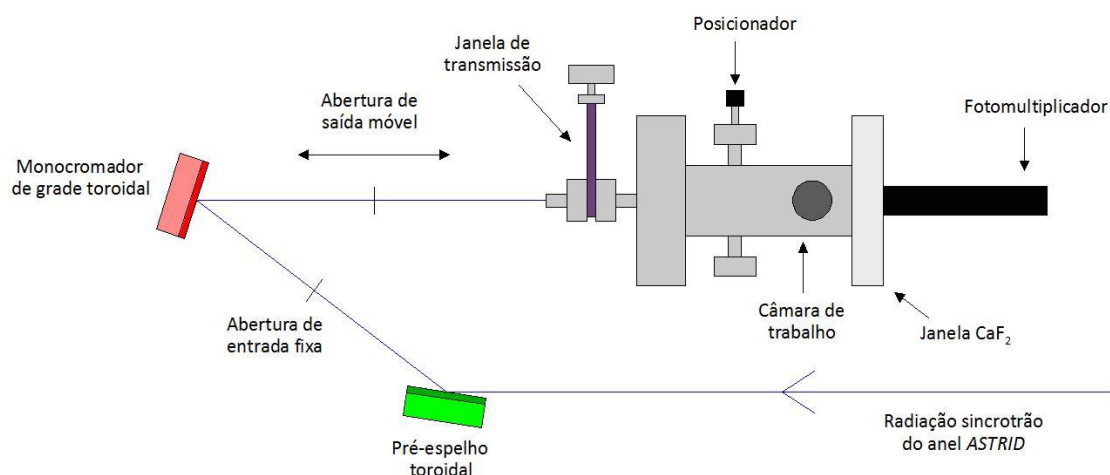


Figura 3.10 - Diagrama esquemático da linha de feixe UV1⁴³. Adaptado.

Quanto à calibração do aparelho, esta é feita, utilizando oxigénio e dióxido de enxofre (SO₂). A banda de 6,9 eV a 9,5 eV do O₂ é utilizada para calibrar a secção eficaz de foto-absorção absoluta, enquanto o SO₂ é usado para calibrar a escala de energia já que possui estruturas de absorção bem definidas nos intervalos de 3,8 a 5,1 eV e 5,15 a 7,25 eV^{44,45,46,47}.

De maneira a proceder à análise dos resultados obtidos, o espectro de absorção é dependente da energia e pode ser estudado através da lei de atenuação de Beer- Lambert sob a forma:

$$I_t = I_0 e^{-n_p \sigma_e x} \quad (27)$$

Onde I_t é a intensidade de radiação transmitida através da amostra, I_0 é a intensidade da radiação através da célula evacuada, n_p é a densidade molecular da amostra, σ_e é a secção eficaz absoluta de foto-absorção das espécies moleculares e x é o comprimento do percurso de absorção. O espectro de absorção de cada amostra é obtido medindo-se as intensidades para cada comprimento de onda.

3.5.2 Espectrofotometria de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectrofotometria de absorção no Infravermelho (IV) com Transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared*) permite identificar o tipo de ligações químicas individuais presentes no material em estudo.

A gama de comprimentos de onda na qual o Infravermelho se situa corresponde à gama entre os 780 nm e os 300 μm , podendo ser dividido em Infravermelho próximo [780nm;3 μm], Infravermelho médio [3;30] μm e Infravermelho distante [30;300] μm .

O espectro rotacional das moléculas é formado por linhas espectrais e o espectro devido à vibração molecular é formado, em regra, por bandas.

A análise, fazendo uso desta técnica, é representada por gráficos de absorvância ou transmitância da amostra em função do número de onda, $\nu = \frac{1}{\lambda}$.

Por forma a realizar uma análise qualitativa da componente orgânica do polímero, recorreu-se a esta técnica utilizando um espectrofotómetro de infravermelho por transformada de *Fourier* da marca *Mattson* com uma resolução de 1 cm^{-1} , pertencente ao Departamento de Química da FCT/UNL. Para tal utilizou-se um substrato de Fluoreto de Cálcio de 25 mm de diâmetro e 2 mm de espessura sobre o qual se espalhou 1 ml de (PTHT) ficando no exsicador durante, sensivelmente, 48 horas. Findo este tempo, procedeu-se à conversão térmica utilizando para tal um forno a 100°C durante 20 minutos.

A escolha deste substrato para a caracterização por IV deveu-se à sua transmissão acima de 90% para o comprimento de onda em estudo, tal como se verifica na Figura 3.11.



Figura 3.11 - Transmitância de diferentes materiais na região do Infravermelho⁴⁸.

4. Caracterização de filmes de PPV

Neste capítulo será descrita a caracterização eléctrica realizada em filmes de PPV preparados sobre substratos sólidos de vidro BK7, com eléctrodos interdigitais e entre eléctrodos paralelos, isto é, eléctrodos em volume. Será, ainda, analisado o efeito da luz sobre nas propriedades eléctricas e ópticas do PPV.

4.1 Medidas de Impedância Complexa

A Figura 4.1 mostra a evolução da capacitância e da resistência em função da frequência de um filme de PPV depositado sobre eléctrodos interdigitais, aos quais se aplicaram um sinal de amplitude de 1V. Esta medição foi realizada à luz ambiente. Da análise desta figura, verifica-se que à medida que a frequência aumenta, as componentes real e imaginária do espectro de impedância apresentam um padrão semelhante, ou seja, decrescem o que está de acordo com um polímero condutor.

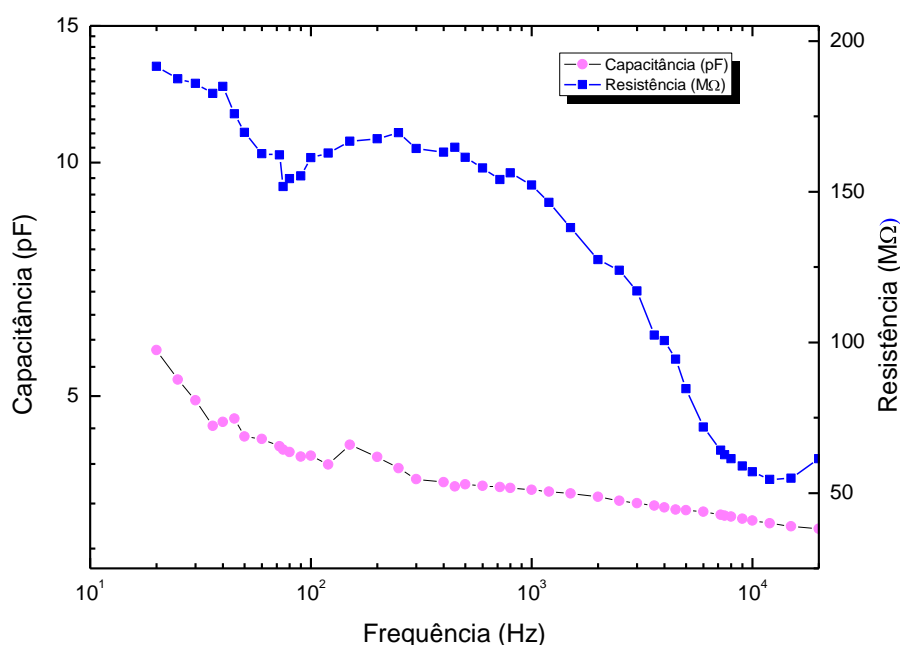
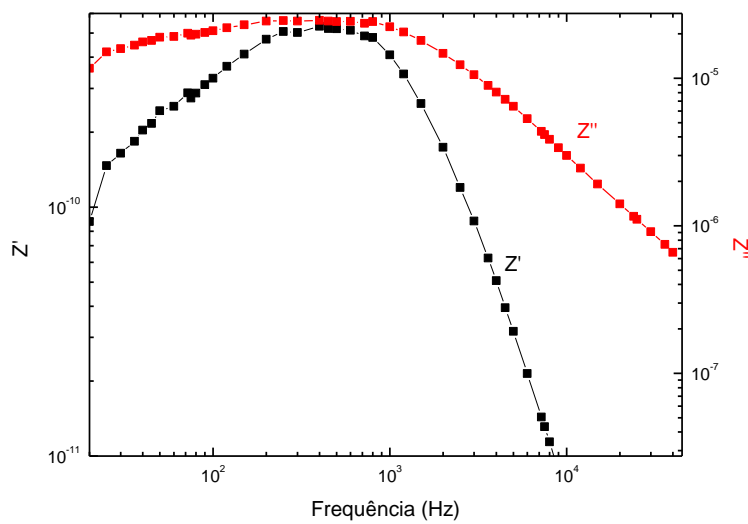
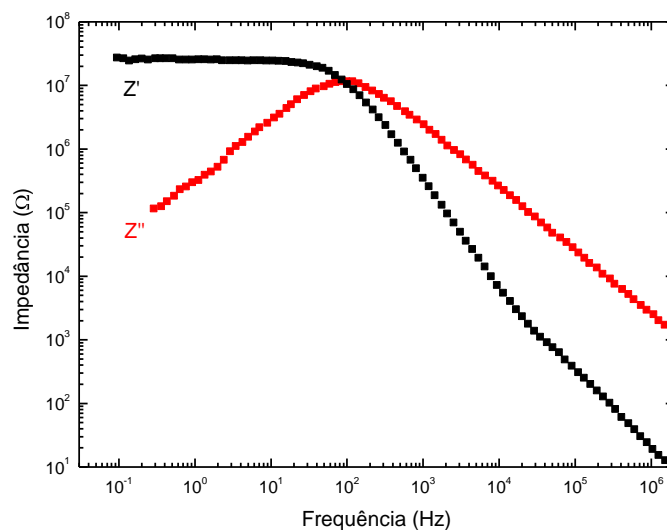


Figura 4.1 - Representação das componentes, real e imaginária do espectro de impedância em função da frequência quando aplicado, um sinal de amplitude de 1V e medidas à luz ambiente.

Para se verificar se as curvas de capacidade e resistência estão de acordo com resultados de outros materiais semelhantes, calcularam-se as impedâncias real e imaginária a partir dos dados da Figura 4.1, usando-se as equações (22) e (23). Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 4.2 a). A análise da figura revela que as impedâncias seguem o padrão do Au/ poli[(2-metóxi-5-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] (MH-PPV)/Au, obtido por Bianchi². Para uma melhor comparação, os dados de Bianchi encontram-se representados na Figura 4.2 b).



a)

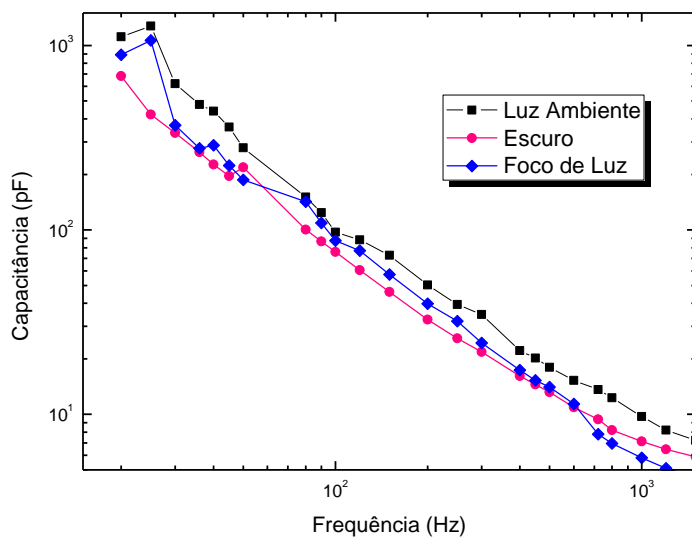


b)

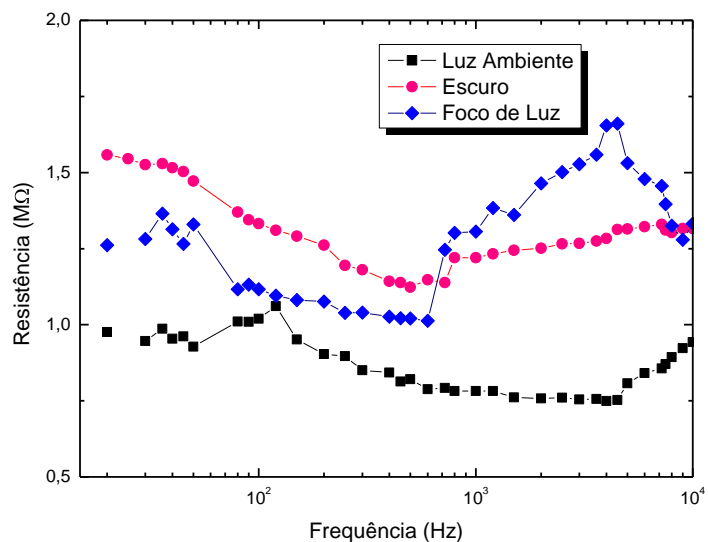
Figura 4.2 - a) Representação das impedâncias real e imaginária calculadas a partir dos resultados da Figura 4.1 b) e b) Gráfico Z' e Z'' em função da frequência da amostra Au/MH-PPV/Au. Medidas realizadas com $V_{ac} = 50$ mV, $V_{bias} = 0V$, no escuro e em vácuo².

4.2 Medidas da capacitância e resistência em diferentes tipos de luminosidade

Na Figura 4.3 a) e b) encontram-se representados, respectivamente, a capacitância e a resistência em função da frequência para filmes de PPV depositados sobre eléctrodos interdigitais em três ambientes de luminosidade distintos: à luz ambiente, no escuro e com foco de luz.



a)



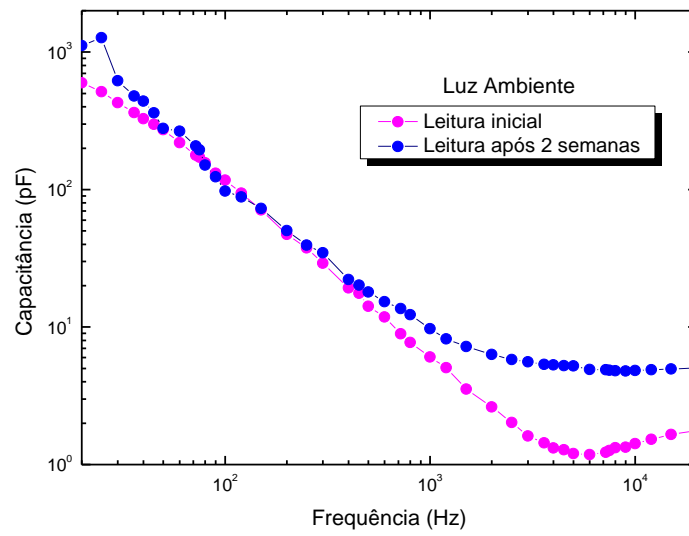
b)

Figura 4.3 - Representação da a) capacitância e da b) resistência em função da frequência para filmes de PPV em três ambientes de luminosidade distintos: à luz ambiente, no escuro e com foco de luz.

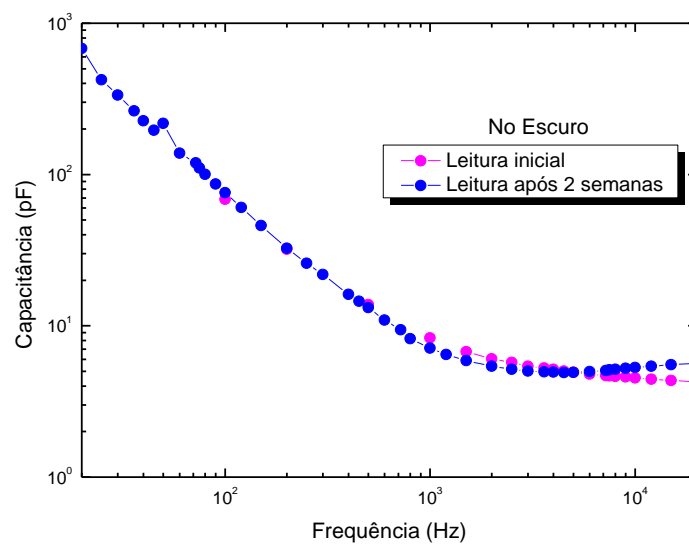
As figuras 4.3 a) e b) demonstram, claramente, que à luz ambiente a capacidade aumenta, revelando que as amostras apresentam uma melhor capacidade de armazenar energia enquanto que a resistência é mais baixa. Isto significa que o PPV apresenta processos de condução de portadores de carga que estão dependentes das condições de luz ambiente. No entanto, verifica-se que se se aumentar a intensidade de luz incidente, os valores da capacitância são equivalentes aos valores obtidos na condição de ausência de luminosidade, isto é, no escuro. A resistência é ligeiramente superior nas medidas realizadas sem luz para baixas frequências aumentando para valores superiores aos obtidos à luz ambiente na gama de frequências entre 10^3 a 10^4 Hz. Isto significa que se estão a formar grupos que contribuem para a perda de condutividade do material.

4.3 Estabilidade de dados

Com o objectivo de se verificar a estabilidade dos dados as curvas de capacitância e resistência foram medidas após diferentes intervalos de tempo. As Figuras 4.4 e 4.5 ilustram, respectivamente, as curvas de capacitância e resistência obtidas inicialmente e após 2 semanas para uma amostra. Estas curvas revelam que os espectros de capacitância medidos no escuro não são influenciados. No entanto, quando se altera a condição de luminosidade, isto é, ao sujeitar as amostras à presença de luz ambiente, a capacitância aumenta para frequências superiores a 10^3 Hz o que indica que foram criados novos grupos dipolares em presença da luminosidade. Os espectros de resistência apresentam valores mais elevados para as medições iniciais realizadas no escuro bem como à luz ambiente. Isto parece evidenciar que na leitura inicial as amostras tinham acabado de ser convertidas e tinham perdido água e durante os 15 dias de intervalo entre medições, as amostras adsorveram moléculas de água ou a humidade ambiente variou nas duas medições. Estes valores permitem concluir, portanto, que os dados obtidos não são estáveis, especialmente na condição de variação de luminosidade e humidade ambiente. Assim, e em concordância com a literatura², medições de condutividade eléctrica deverão ser efectuadas em regime de vácuo e no escuro e as amostras deverão conter todas as suas moléculas previamente convertidas em PPV de maneira a que o registo de condutividade eléctrica seja passível de estabilidade.

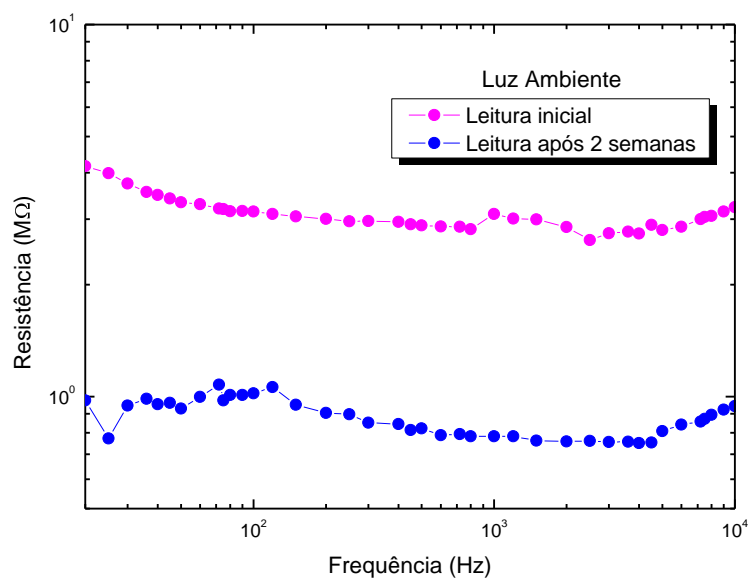


a)

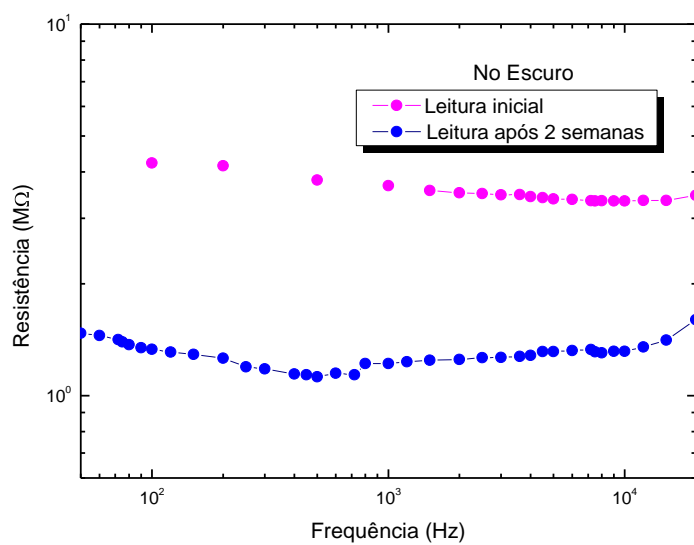


b)

Figura 4.4 - Representação da capacitância em função da frequência de uma amostra quando aplicado, um sinal de amplitude de 1V e medidas com duas semanas de diferença a) à luz ambiente e b) no escuro.



a)

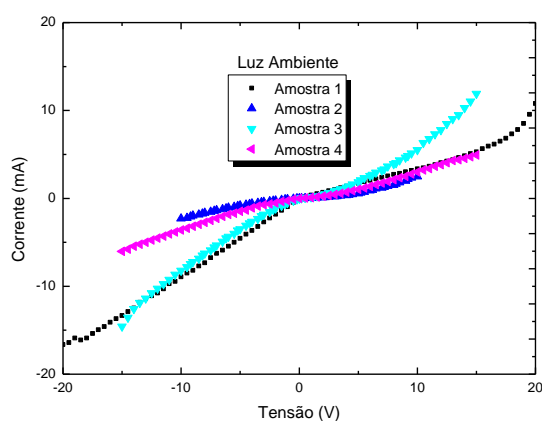


b)

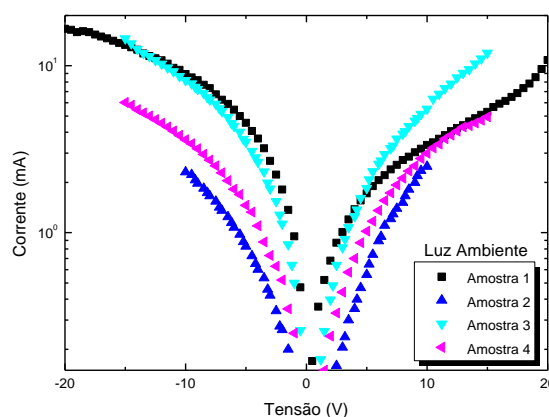
Figura 4.5 - Representação da resistência em função da frequência de uma amostra quando aplicado, um sinal de amplitude de 1V e medidas com duas semanas de diferença a) à luz ambiente e b) no escuro.

4.4 Curvas Características I-V

A Figura 4.6 a) mostra as curvas características corrente-tensão de amostras ITO/PPV/Al. Estas curvas apresentam um comportamento semelhante ao de díodos rectificadores. Para se comparar os valores positivos e negativos da curva, a Figura 4.6 a) foi transformada na Figura 4.6 b). Esta figura revela que a corrente é maior quando o ITO é polarizado negativamente, isto é, parece indicar que a função de trabalho do Al deve ser superior a 4,08 eV ou mesmo superior à função de trabalho do ITO, ou seja, 4,7 eV, valor próximo à energia HOMO dos polímeros da família do PPV. Isto indica que o processo de metalização utilizado na preparação dos eléctrodos não é o mais adequado para este tipo de dispositivos, uma vez que existe a possibilidade de ocorrer reacções com o polímero durante a deposição do eléctrodo. A metalização por evaporação térmica será, portanto, uma alternativa mais promissora.



a)



b)

Figura 4.6 – a) Curvas características de diferentes amostras de PPV, depositado em eléctrodos de ITO e Al, recolhidas à luz ambiente e b) Resultados anteriores com mudança de escala e passagem da corrente negativa a positiva de forma a verificar a simetria, isto é, verificar se dispositivo apresenta comportamento de diodo.

Importa referir que o comportamento das quatro amostras é semelhante, muito embora de valores de corrente diferentes, uma vez que todas foram preparadas pela técnica de derramamento e apresentam, inevitavelmente, espessuras diferentes.

Durante as medições as amostras não emitiram luz, o que pode indicar a degradação do PTHT, muito embora a quase simetria da Figura 4.6 b) indique que não parece existir diferença significativa entre os valores das funções de trabalho dos eléctrodos. Deste modo recorreu-se à espectrofotometria de Infravermelho, em detalhe no próximo sub-capítulo, por forma a confirmar esta suspeita.

De forma a estudar a estabilidade dos dados iniciais, registaram-se, ao fim de 5 dias, novos valores de corrente e tensão de uma das amostras anteriormente estudadas. Assim, foi possível traçar uma nova curva característica, como se pode verificar na Figura 4.7. A sua leitura confirma a não estabilidade de dados.

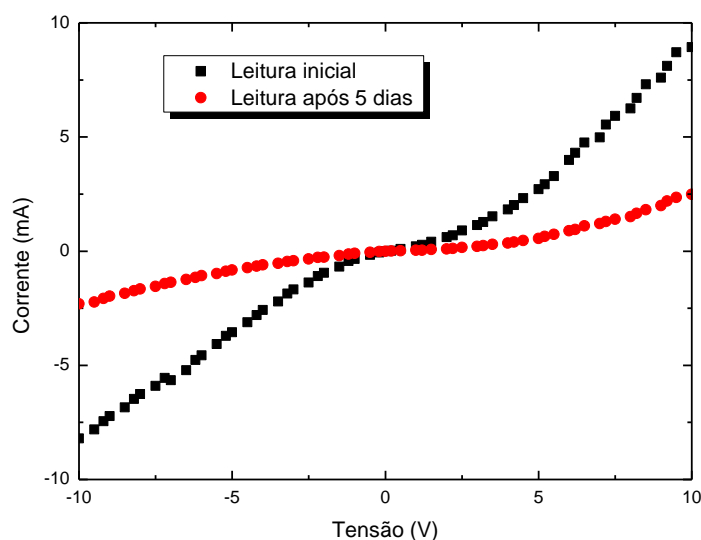


Figura 4.7 – Curvas características de uma amostra de PPV depositado em eléctrodos de ITO e Al, recolhidas à luz ambiente e medidas com 5 dias de diferença.

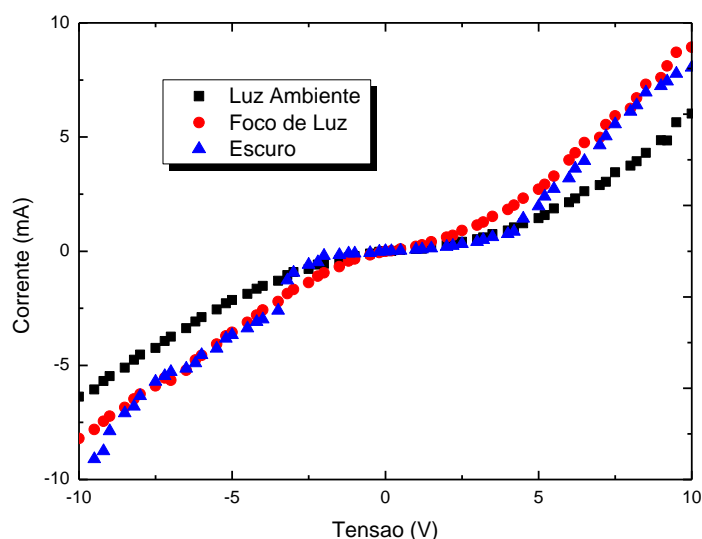


Figura 4.8 – Curvas características I-V em três condições de luminosidade distintas: em luz ambiente, com foco de luz e no escuro.

Verificou-se, também, um comportamento próximo ao de díodo ao variar as condições de luminosidade como consta na Figura 4.8. Deve-se, aqui, referir que estas condições pouco influenciam as curvas características do dispositivo, não se observando o comportamento característico destes dispositivos na ausência de luz, tal como é referido na literatura e mostrado na Figura 2.6. Mais uma vez se constata que os dispositivos desenvolvidos apresentam problemas na estrutura de bandas de energia. Uma vez que os resultados foram obtidos na mesma amostra, possivelmente, estão, também, sujeitos a efeitos de não estabilidade de dados.

4.5 Espectrofotometria de Infravermelho

Embora os filmes de PPV, após conversão, apresentem uma cor diferente, isto é, passarem a amarelo, será necessário saber se as moléculas de PTHT foram completamente convertidas após o aquecimento. A Figura 4.9 mostra o espectro de infravermelho de um filme de PPV preparado sobre um substrato de CaF_2 . A partir deste espectro, observa-se a presença de diferentes vibrações e, usando a literatura^{10,49} é possível realizar a sua identificação, como se segue: os picos 1, 2 e 3 (1110 , 1170 e 1280 cm^{-1}) podem ser atribuídos às vibrações CH do fenileno no plano. O estiramento da macromolécula aromática, isto é, do benzeno provoca o pico espectral 4 que corresponde aos 1340 cm^{-1} . Os picos 5 e 6, que correspondem, respectivamente, aos números de onda 1420 e 1520 cm^{-1} devem-se ao estiramento da ligação dupla de Carbono no anel de fenileno. Para além da ligação

C=C, as vibrações provocadas pela deformação da ligação C=O, provoca o pico identificado como 7 na figura seguinte, ou seja, aos 1640 cm^{-1} . O estiramento da ligação CH alifático e da ligação CH no *trans*-vinileno originam, respectivamente, os pontos 8 e 9, isto é, 2910 e 3030 cm^{-1} . Por fim o pico 10 indica a presença da água no filme.

Estas atribuições encontram-se, também, discriminadas na Tabela 4.1 pela questão de facilidade de leitura. Verifica-se, portanto, que excluindo o caso de baixos números de onda em que o CaF_2 absorve, de um modo geral, o espectro obtido é semelhante ao obtido por Bradley¹⁰.

Isto indica que, praticamente, todas as moléculas de PTHt foram convertidas em PPV.

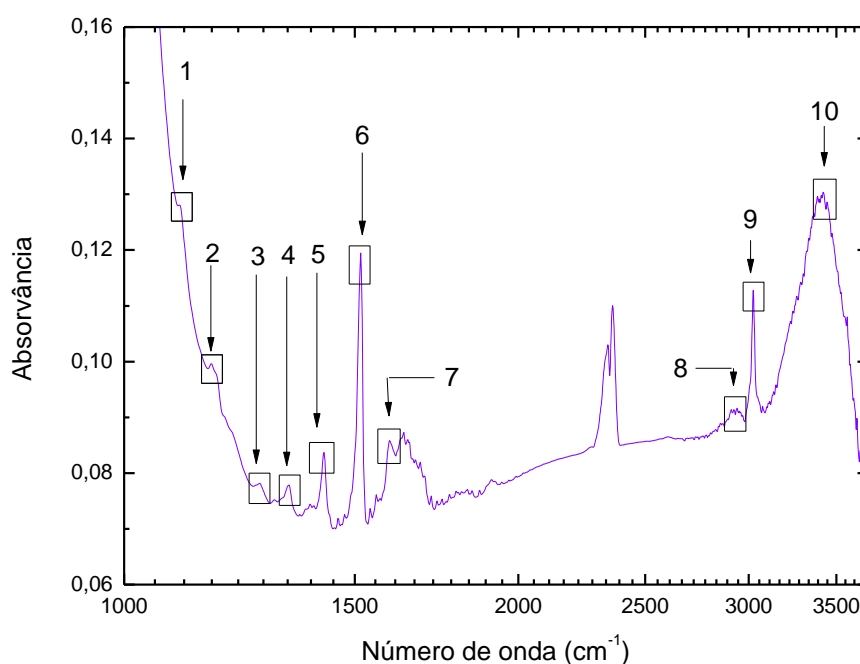


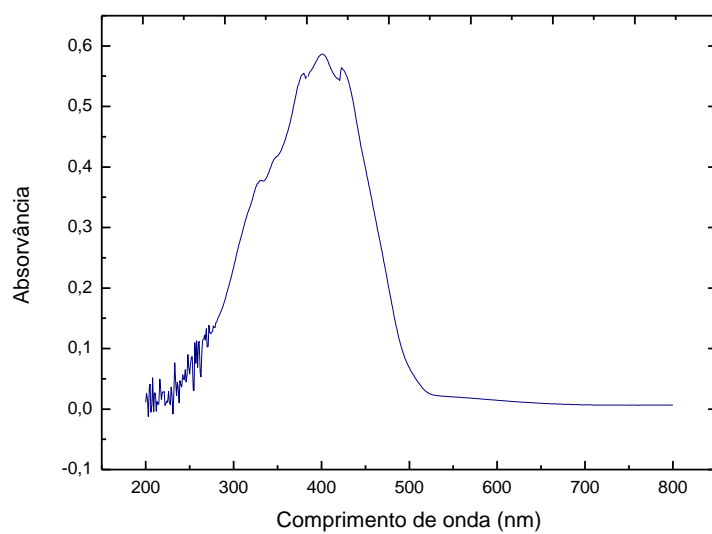
Figura 4.9 – Espectro de Infravermelho de PPV depositado sobre CaF_2 .

Tabela 4.1 - Determinação dos picos do espectro e respectivas atribuições.

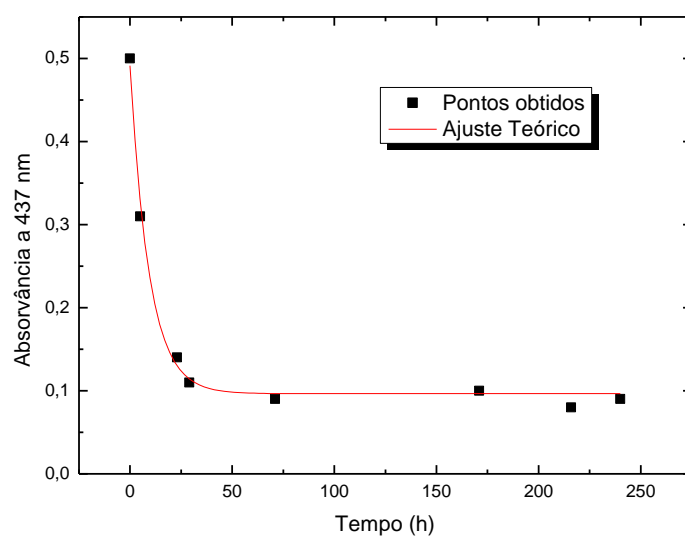
Picos	Posição dos Picos (cm ⁻¹)	Tipos de ligação ^{10,49}
1	1110	Vibração CH no plano do fenileno
2	1170	Vibração CH no plano do p-fenileno
3	1280	Vibração CH no plano do p-fenileno
4	1340	Estiramento do anel Benzeno
5	1420	Estiramento da ligação C=C no anel de fenileno
6	1520	Estiramento da ligação C=C no anel de fenileno
7	1640	Ligação C=C e também vibrações de estiramento da ligação C=O
8	2910	Estiramento da ligação CH alifático
9	3030	Estiramento da ligação CH no trans-vinileno
10	3430	H ₂ O

4.6 Estudo do efeito da luz nas propriedades do PPV

Para se estudar o efeito da luz no PPV, foram preparadas amostras obtidas por derramamento depositadas em substratos de vidro BK7 que apresentam o espectro de absorção tal como indicado na Figura 4.10 a). Estas amostras foram deixadas sob radiação emitida por uma lâmpada de 40W da marca *Philips* durante vários dias ao longo dos quais foram recolhidos espectros correspondentes à absorção das amostras ao longo do tempo. A Figura 4.10 b) ilustra a absorvância a 437 nm, de uma determinada amostra, em função do tempo entre medições. Este gráfico mostra que à medida que a amostra é irradiada, esta deixa de absorver a luz visível, ou seja, indica a perda de conjugação das cadeias de PPV. O tempo característico, obtido pelo ajuste teórico com uma função exponencial decrescente, do efeito da luz na ausência de campo eléctrico é de $9,6 \pm 0,3$ horas, o que para um dispositivo cujo objectivo é a armazenagem da energia solar para futura conversão em energia eléctrica, é um valor muito baixo.



a)



b)

Figura 4.10 – a) Espectro de absorção antes da iluminação e b) Absorvância a 437 nm em função do tempo de iluminação. A curva a cheio representa o ajuste teórico com uma função exponencial dos resultados experimentais.

A banda de absorção ilustrada na Figura 4.10 a) é originada pelas transições electrónicas que

ocorrem também nos níveis de energia originados pelos segmentos conjugados da molécula e cuja relaxação provoca a emissão de luz. Visualmente foi, também, possível constatar que a amostra, cuja cor inicial era a cor-de-laranja, ao longo da exposição sob o foco de luz foi perdendo tonalidade, passando de amarelo a transparente. Pode-se, portanto, concluir que a presença de luz e possivelmente, do oxigénio, uma vez que a amostra sofreu exposição luminosa à atmosfera normal, geram fenómenos de foto-oxidação que fazem diminuir o número de segmentos conjugados e, por conseguinte, à perda de absorção na gama de comprimentos de onda analisados.

5. Caracterização do espectro de UV de amostras de (PTHT/PSS) e (PPV/PSS)

Na Figura 5.1 mostram-se os resultados obtidos para o espectro de absorção dos filmes, com 10 bicamadas, preparados pela técnica LbL de (PTHT/PSS) e (PPV/PSS). O estudo consiste em analisar os picos das curvas de absorvância do filme antes e depois da conversão térmica.

Como já foi referido, as características de absorção das moléculas orgânicas na região do ultravioleta depende das transições electrónicas que podem ocorrer na molécula. Com o objectivo de se caracterizar o PTHT e o PPV foram preparados filmes LbL de (PTHT/PSS)₁₀ e os espectros de VUV e de UV-Vis foram obtidos em filmes sem conversão térmica, ou seja, (PTHT/PSS)₁₀ e já convertidos, isto é, (PPV/PSS)₁₀. Uma vez que os espectros apresentam vários picos, foram deconvoluídos em funções Gaussianas, vide Figura 5.2 a) e b), de modo a encontrar-se as respectivas posições e atribuições.

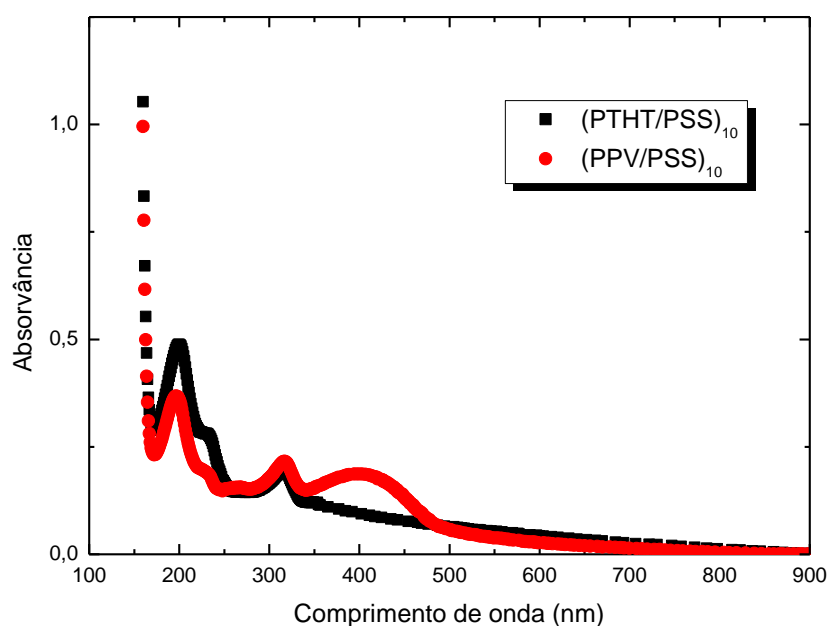


Figura 5.1- Espectro de VUV e de UV-Vis de filmes obtidos por LbL de (PTHT/PSS)₁₀ e de (PPV/PSS)₁₀.

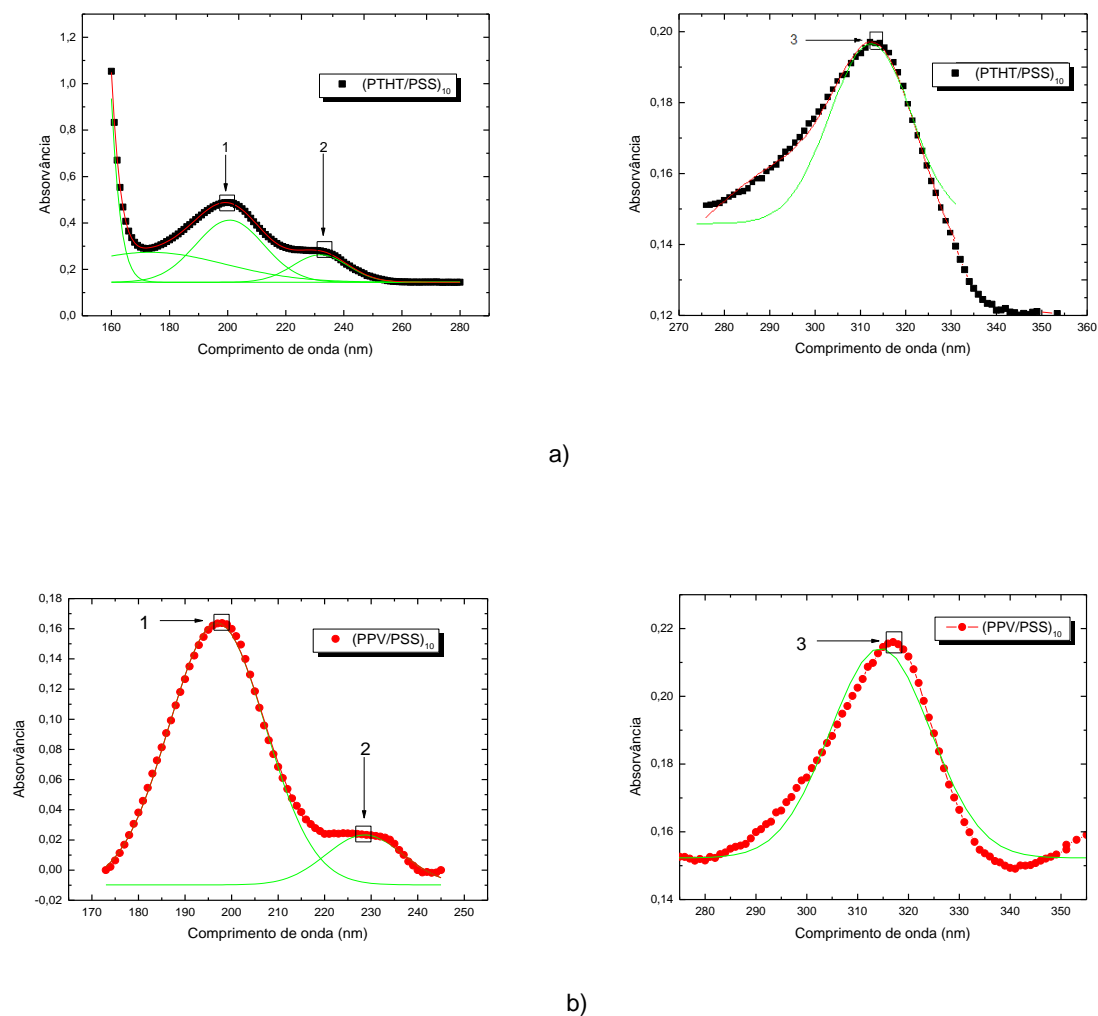


Figura 5.2 - Funções Gaussianas aplicadas ao a) (PTHt/PSS)₁₀, b) (PPV/PSS)₁₀.

Os resultados obtidos a partir da adaptação de curvas Gaussianas aos espectros de VUV encontram-se sistematizados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Identificação dos picos da Figura 5.3 a) e b) e respectivas atribuições.

Pico	Antes da conversão térmica		Depois da conversão térmica		Transição electrónica ^{49,50}
	Posição do Pico (nm)	Largura a meia altura	Posição do Pico (nm)	Largura a meia altura	
1	200,7 ± 0,3	23 ± 1	196,92 ± 0,06	20,7 ± 0,2	Grupo Benzeno
2	231,9 ± 0,4	19 ± 0,8	228 ± 0,3	16,6 ± 0,7	Grupo enxofre do PSS e grupo Tetrahidrotiofeno
3	317,1 ± 0,2	18 ± 1	318,6 ± 0,3	14 ± 0,8	<i>Trans</i> -estilbeno
4	-----	-----	400		Transição dos estados deslocalizados do PPV

Como se verifica nas deconvoluções presentes das figuras 5.2 a) e b), os três picos detectados no espectro do (PTHT/PSS)₁₀ mantêm-se, com ligeiras diferenças, antes e após a conversão térmica. Relativamente ao pico 1, este é devido à transição localizada do grupo do anel aromático benzeno. Por sua vez, o pico 2, apresenta um valor de absorvância superior antes da conversão térmica ocorrer (vide Figura 5.1). Para além da transição electrónica do grupo enxofre do PSS, ao ser eliminado o grupo tetrahidrotiofeno, revela-se um pico, mais discreto, no espectro do (PPV/PSS)₁₀. O pico 3 é associado ao grupo estilbeno [C₆H₅(CH=CH)C₆H₅] e os valores da banda de absorção encontrados revelam que a molécula se encontra na forma *trans*. Como não há alterações na posição do pico, após a conversão térmica, este grupo mantêm-se no PPV. Por último, a banda situada nos 400 nm é devida à transição dos estados deslocalizados do PPV.

Uma vez que estas amostras também contêm PSS, o espectro deste polielectrólito foi também obtido, vide Figura 5.3. Para esta análise, foram preparadas amostras de PSS, de concentração igual a 3 mM, sobre substratos de CaF₂ através da técnica de derramamento.

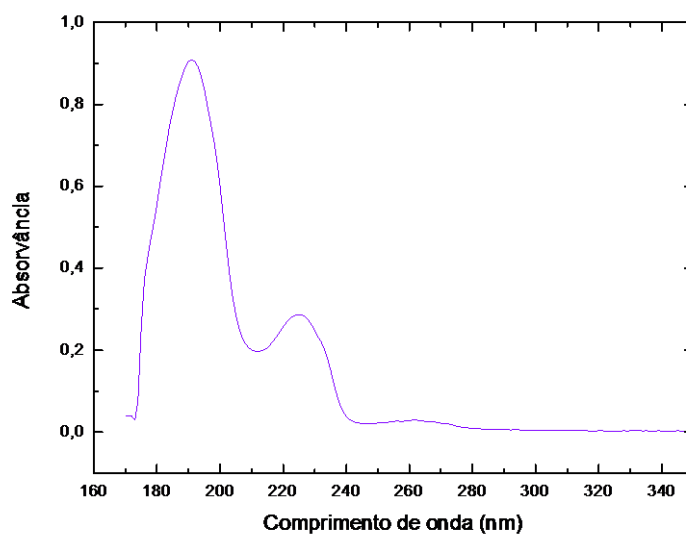


Figura 5.3 - Espectro de absorvância para filmes PSS sobre substratos de CaF_2 com concentração 3mM e espessura da cubeta de 0,1 mm.

Da Figura 5.3 verifica-se a existência de dois picos no espectro de absorvância do PSS. Assim, o pico dos 190 nm está relacionado com o anel aromático benzeno enquanto que o localizado próximo dos 223 nm está relacionado com o grupo enxofre⁵¹.

6. Conclusões

6.1 Conclusão

Apesar de a área de polímeros semicondutores ser, relativamente, recente na história científica, esta já assume um papel preponderante nas nossas vidas e desponta como uma área de grande interesse tecnológico. No entanto, existem algumas questões relacionadas com a eficiência e o tempo de vida do dispositivo. Com este trabalho conclui-se que os filmes finos de PTHT obtidos pelas técnicas de derramamento e de LbL, não apresentam estabilidade nas suas propriedades eléctricas e ópticas em presença de luz e em atmosfera ambiente.

A resistência e a capacidade medidas em função da frequência em dispositivos preparados a partir de filmes depositados sobre suportes sólidos com eléctrodos interdigitais revelaram que a presença de luz leva à formação de portadores de carga, ou seja, na presença de luminosidade os filmes apresentam uma menor capacitância e resistência, para além de degradar o material. Uma vez que não se verificou o efeito de luminescência nas amostras preparadas, a degradação foi verificada, também, a partir da espectrofotometria de Ultravioleta-Visível e de Infravermelho. Medições de condutividade de volume, isto é, colocando os filmes entre eléctrodos paralelos de funções de trabalho diferentes, permitiram traçar as curvas características e verificar que os dispositivos obtidos se comportam, de um modo geral, como díodos muito embora as curvas obtidas revelem que as funções trabalho da camada de alumínio depositada não esteja a corresponder ao valor esperado de 4,08 eV e, daí, que as curvas características obtidas não correspondam à estrutura de bandas de energia propostas nestas condições. Este resultado indica que o processo de metalização utilizado não é o mais adequado e que, portanto, deva ser mudado para a metalização por evaporação térmica.

Este trabalho permitiu, também, a caracterização destes filmes por espectrofotometria de Ultravioleta-Visível e de Infravermelho, possibilitando a identificação das atribuições de cada pico formado ao longo do espectro, donde: o pico aproximado aos 200 nm é devido ao grupo benzeno; o pico na região dos 230 nm, para além da presença da transição electrónica do grupo enxofre do PSS, o facto de o grupo tetrahidrotiofeno ser eliminado contribui para a ocorrência do mesmo, no espectro do (PPV/PSS)₁₀, embora mais discreto; o pico na região dos 317 nm é atribuído ao grupo estilbeno [C₆H₅(CH=CH)C₆H₅] na forma *trans* e o pico situado nos 400 nm é devida à transição dos estados deslocalizados do PPV. Desta análise se conclui que a técnica de VUV é a técnica indicada para analisar a conversão do PTHT em PPV.

Por fim, este estudo permitiu verificar que as propriedades eléctricas e ópticas destes filmes estão dependentes da presença de luminosidade, de oxigénio e da humidade relativa, pelo que, dispositivos obtidos a partir deste polímero devem ser, sempre, encapsulados.

6.2 Perspectivas futuras

Como trabalho futuro, sugere-se o estudo do efeito de luz, quando as amostras de PTHt se encontram na condição de vácuo. O estudo das propriedades eléctricas e ópticas destes filmes em dispositivos multicamada com verificação da influência da espessura das camadas e a verificação e análise da evolução do espectro de Infravermelho em amostras de PPV na presença de luz, são temas que poderão ser explorados.

7. Referências

-
- ¹ Quirino W.G., *Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras*, Tese Doutorado em Física – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2007
- ² Bianchi R. F., *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, 2002
- ³ Cumpston B. H., Jensen K. F., *Photooxidative stability of substituted poly(phenylene vinylene) (PPV) and poly (phenylene acetylene) (PPA)*, J. Appl. Pol. Sci., 69, 2451, 1998
- ⁴ Bianchi R. F., Balogh D. T., Gonçalves D., Faria R. M., Irene E. A., *Characterization of MH-PPV films – photooxidative process using refractive index measurements*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 374, 457, 2002
- ⁵ Shackelford J.F., *Introduction to Materials Science for Engineers*, 4th edition, Prentice Hall, USA, 1996
- ⁶ Chiang C.K., Finche C.R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Lois E. J., Gau S. C., MacDiarmid A. G., *Phys. Rev. Lett.*, 39, 17, 1098, 1977
- ⁷ Burroughes J. H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burn P.L., Holmes A.B., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature, 347, 539, 1990
- ⁸ Tang C. W., VanSlyke S. A., *Applied Physics Letters*, 51, 12, 913, 1987
- ⁹ Crone B.K., Davids P.S., Campbell I.H., Smith D.L., *J. Appl. Phys.*, 84, 833, 1998
- ¹⁰ Bradley, D.D.C., *J. Phys. D: Applied Physics Letters*, 20, 1389, 1987
- ¹¹ Almeida L.C.P., Zucolotto V., Domingues R.A., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 10, 1766, 2011
- ¹² Petty M. C., *Langmuir-Blodgett Films – An Introduction*, Cambridge University Press: Cambridge, 1996
- ¹³ Petri D. F. S., *Characterization of Spin-Coated Polymer Films*, J. Braz. Chem. Soc., São Paulo, 13, 5, 2002
- ¹⁴ Minassian-Saraga L.T., *Pure & Applied Chemistry*, 68, 8, 1667, 1994
- ¹⁵ Akcelrud L., *Prog. Polym. Sci.* 28,875, 2003
- ¹⁶ Chen B. J. *et al*, *Applied Physics Letters*, 75, 25, 4010, 1999
- ¹⁷ Kuz'mina N. P., Eliseeva S. V., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 51, 73, 2006
- ¹⁸ Guo T. F., He G., Pyo S., Yang Y., *Applied Physics Letters*, 80, 4042, 2002
- ¹⁹ Petritsch K, Friend R. H., *Synth. Met.*, 102, 976, 1999
- ²⁰ Tessler N., Denton G. J., Friend R. H., *Nature*, 382, 695, 1996

-
- ²¹ Hide F., Diaz-Garcia M., Schwartz B., Andersson M., Qibing P., Heeger A. J., Science 273, 1833, 1996
- ²² Spanggaard H., Krebs F.C., Sol. Energy. Mater. & Solar Cells, 83, 125, 2004
- ²³ Roman L.S., Organic Photodiodes, Dissertation nº 619, Linköping Studies in Science and Technology, 2000
- ²⁴ Thejo Kalyani N., Dhoble S.J., *Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 5, 2696, 2012
- ²⁵ Lima E.C., Guarany C.A., Araújo E.B., Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 25, 4, 203, 2006
- ²⁶ Teer D.G., U.S. Patent 5,556,519, *Magnetron Sputter Ion Plating*, 1996
- ²⁷ Netzer L., Sagiv J., *A new approach to construction of artificial monolayer assemblies*, Journal of the American Chemical Society, 105, 3, 674, 1983
- ²⁸ Decher G., Hong J.D., Schmitt J., Thin Solid Films, 210, 831, 1992
- ²⁹ Iler R., *Multilayers of colloidal particles*, Journal of Colloid and Interface Science, 21, 6, 569, 1966
- ³⁰ Paterno L. G., Matosso L.H.C., Oliveira Jr. O.N., *Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações*, Química Nova, 24, 2, 2001
- ³¹ Raposo M., Oliveira Jr. O.N., *Adsorption mechanisms in Layer-by- Layer films*, Brazilian Journal of Physics, 28, 4, 1998
- ³² Oliveira Jr. O. N., Raposo M., Dhanabalan A., *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Nalwa, H. S., ed., Academic Press, 4, 1,1, 2001
- ³³ Chinaglia D.L., Gozzi G., Alfaro R.A.M., Hessel R., Revista Brasileira de Ensino de Física, 30, 4, 4504, 2008
- ³⁴ <http://www.sigmaaldrich.com>, acedido a 12.12.2014
- ³⁵ <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/243051?lang=pt®ion=PT>, acedido a 20.02.2015
- ³⁶ Riul Jr A., Santos D.S., *et al.*, Langmuir, 18, 239, 2002
- ³⁷ Schwab D., Martinez P., J. Chem. Educ., 66, 528, 1989
- ³⁸ Programmable LCR - Bridge HM 8118 – Manual Hameg Instruments, A Rohde & Schwarz Company, 2012
- ³⁹ <http://www.isa.au.dk> acedido a 17.12.2014
- ⁴⁰ Owen T., *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*. Hewlett-Packard, 1996
- ⁴¹ Pires R. A., Dilão R., Gaz. Fís., 15, 2, 1992
- ⁴² Zaidel A.N., Ya.Shreider E., *Vacuum ultraviolet spectroscopy*, Ann Arbor – Humphrey Science Publishers, London, 1970.

- ⁴³ <http://www.isa.au.dk/facilities/astrid/astrid.asp> acedido a 17.12.2014
- ⁴⁴ Limão-Vieira P., Tese de Doutoramento, Universidade de Londres, 2003
- ⁴⁵ Watanable K., Adv.Geophysics, 5, 153, 1958
- ⁴⁶ Vandaele A.C., Simon P.C., Guilmot J.M., Carleer M., Colin R., J.Geo.Res., 99, 25599, 1994
- ⁴⁷ Freeman D.E., Yoshino K., Esmond J.R., Parkinson W.H., Planet. Space Sci., 32, 1125, 1984
- ⁴⁸ <http://www.newport.com/Optical-Materials/144943/1033/content.aspx> acedido a 15.12.2014
- ⁴⁹ Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th. ed., John Wiley & Sons, New York, 1991
- ⁵⁰ Marletta A., Silva R. A., Ribeiro P. A., Raposo M., Gonçalves D., Langmuir, 25, 2166, 2009